

# Pulssitettu elektroni-ionisaatiolähde ja sen käyttö ioni-ioni –koinsidenssimittauksissa

Arto Rautioaho

Pro Gradu –tutkielma

Fysiikan tutkinto-ohjelma

Nano- ja molekyyliysteemien tutkimusyksikkö

Luonnontieteellinen tiedekunta

Oulun yliopisto

Helmikuu 2020

## Tutkinto-ohjelma Fysiikka Pääaine Fysiikka

Tekijä (Sukunimi ja etunimet)

Rautioaho Arto Ilkka Oskari Op.1604531

Tutkielman

sivumäärä: 106

Työn nimi

**Pulssitettu elektroni-ionisaatiolähde ja sen käyttö ioni-ioni –koinsidenssimittauksissa**

Asiasanat: Massaspektroskopia, ionispektroskopia, koinssidenssi, lentoaikamassaspektrometri, fragmentaatio, elektronitykki

**Tiivistelmä**

Tämä opinnäytetyö käsittelee lentoaikaspektrimittauksissa ionisaatiolähteenä käytetyn jatkuvan elektronisuihkun muuttamista pulssimuotoiseksi. Työn yhteydessä rakennettiin nano- ja molekyyliysteemiä tutkimusyksikön käytössä olevaan spektrometriin pulssituslaite, jota käytetään yhdessä kaupallisen elektronitykin (EQ-22) kanssa. Pulssituslaite muuttaa elektronitykin tuottaman jatkuvan elektronisuihkun pulssimuotoiseksi.

Työssä kuvataan pulssituslaitteen rakentamisen vaiheita ja käydään läpi tarvittavia teorioita ja sovelletaan niitä käytännön työskentelyyn. Oleellisena osana työhön sisältyy myös spektrometrin vaatimien olosuhteiden huomioiminen, minkä vuoksi työssä sivutaan esimerkiksi myös tyhjiökäyttöön soveltuvia materiaaleja ja suojautumista magneettikenttiä vastaan. Tämän lisäksi työssä tarkastellaan, mitä periaatteellisia eroja spektrimittauksissa on käytettäessä pulssitettua tai jatkuvaa elektronisuihkua.

Työn yhteydessä tehtiin mittauksia käyttäen pulssitettua elektronisuihkua. Näiden avulla varmistettiin laitteen toimivuus ja saatiin aineistoa, jonka avulla oli mahdollista verrata pulssitettua ja jatkuvaa elektronisuihkua käytännön erojen kautta. Mittausten avulla havaittiin, että pulssituslaite odotusten mukaan vähentää spektrin taustakohinan hyvin pieneksi. Tämän lisäksi havaittiin, että pulssituslaitteen avulla oli mahdollista päästä eroon spektrissä esiintyvistä häiriösignaaleista, joka oli aikaisemmin estänyt keveiden ionien havaitsemisen. Tämä mahdollisti esimerkiksi veden lentoaikamassaspektrin mittauksen, johon oli yhdistetty koinssidenssidata. Veden lisäksi vastaavat mittaukset tehtiin myös etyylialkoholille. Mittaustulokset esitellään tämän opinnäytetyön yhteydessä.

Mitattujen spektrien analysointiin tehtiin työn yhteydessä mallinnus, jonka avulla on mahdollista saada tietoa molekyylien fragmentaatioprosessissa vapautuvasta energiasta, sekä viitteitä molekyylien sidostilasta. Mallinnusta käytettiin vesimolekyylin tutkimiseen ja tutkimustuloksia verrattiin muihin tutkimustuloksiin. Tulokset olivat osittain yhteneväisiä vertailutulosten kanssa, mutta myös eroja löytyi. Eroja ja yhtäläisyyksiä pyrittiin selittämään aiheeseen liittyvien tutkimustulosten ja teorioiden pohjalta, mutta yksiselitteistä selitystä eroille ja yhtäläisyyksille ei löytynyt, sillä fragmentaatioprosessit ovat vielä osittain huonosti tunnettuja.

# Sisällysluettelo

1.	Esipuhe.....	1
2.	Teoria .....	2
2.1.	Sähkökentän vaikutus .....	2
2.2.	Magneettikentän vaikutus .....	5
2.3.	Magneettisuojausten periaatteet .....	7
2.4.	Energeettisten elektronien ja väliaineen atomien vuorovaikutus .....	10
2.5.	Molekyylien fragmentaatio ionisaation yhteydessä .....	12
3.	Laitteisto.....	15
3.1.	Lentoaikamassaspektrometrin toiminta .....	16
3.1.1.	Tarkempi kuvaus massa-analysaattorin alueista .....	18
3.1.2.	Lentoaika.....	18
3.1.3.	Lentoajan teoria.....	19
3.1.4.	Pulssitetun ja jatkuvan ionisaation vertailu.....	23
3.1.5.	Jatkuva ionisaatio ja pulssitettu erotusalue .....	23
3.1.6.	Staattinen ionisaatioalueen kenttä ja pulssitettu ionisaatiolähde .....	25
3.1.7.	Paikkafokusointiehto.....	26
3.2.	Elektronitykin käyttö ionisaatiolähteenä.....	27
3.2.1.	Elektronien tuotanto .....	27
3.2.2.	Elektronisuihkun intensiteetti ja fokusointi .....	27
3.2.3.	Elektronisuihkun pulssittaminen.....	30
4.	Pulssituslaitteen suunnittelu ja rakentaminen. ....	31
4.1.	Deflektiolevyjen pituuden merkitys .....	33
4.2.	Tyhjiökäyttöön soveltuvat materiaalit .....	35
4.3.	Pulssituslaitteen rakentaminen .....	37
4.4.	Pulssien tuottaminen .....	37

4.5. Deflektiolevyjen tuottama linssi-ilmiö.....	38
4.6. Pulssituslaitteen testaus ja jatkokehittely.....	38
5. Pulssituslaitteen käyttö.....	42
5.1. Kytkenät.....	42
5.2. Kalibrointi.....	43
6. Mittausten käsittely.....	45
6.1. Lentoaika.....	45
6.2. Koinsidenssimittaukset.....	46
6.3. Koinsidenssimittausten tulkinta.....	46
6.4. Koinsidenssispektrin mallintaminen.....	50
6.5. Fragmenttien massa-analysaattorin suuntaisen nopeuskomponentin tilastollinen jakauma ja sen vaikutus koinsidenssispektrin syntyyn.....	56
7. Spektrimittaukset.....	58
7.1. Pulssitetun ja jatkuvan elektronisuihkun erot käytännön mittauksissa.....	58
7.2. Vesi.....	61
7.2.1. Vesimolekyylin fragmentaatio.....	62
7.2.2. Mallinnuksen käyttö mittausten tulkinnessa.....	63
7.2.3. Mittaustulokset.....	66
7.2.4. Lopputulokset ja pohdintaa.....	85
7.2.5. Tulosten luotettavuuden arviointi.....	91
7.3. Etyylialkoholi.....	94
7.3.1. Etyylialkoholin rakenne.....	94
7.3.2. Mittaustulokset.....	95
8. Loppupäätelmät.....	101
Lähdeluettelo.....	103

# 1. Esipuhe

Tämä pro gradu -tutkielma tehtiin osana Oulun yliopiston Nano- ja molekyyli­systemien tutkimusryhmän tutkimusta. Työn tarkoituksena oli kehittää tutkimusryhmän kokeellisessa käytössä olevaa spektrometriä. Laitetta voidaan käyttää molekyylien, klusterien sekä atomien massaspektrin mittaukseen, sekä elektronispektrin mittaukseen. Ionisaatiolähteenä voidaan käyttää elektronitykkiä, ionitykkiä, UV-lähdettä tai röntgenputkea. Tässä työssä keskityttiin elektronitykin käyttöön ja ensimmäisenä tavoitteena oli muuttaa jatkuva elektronisuihku pulssimuotoiseksi. Pulssitetulla elektronisuihkulla oletettiin saavutettavan useita etuja verrattuna jatkuvaan elektronisuihkuun: tärkeimpänä niistä taustakohinan pieneneminen, sekä mahdollisuus tuottaa puhtaampia ioni-ioni –koinsidenssimittauksia. Nämä tavoitteet saavutettiin projektin aikana. Tämän lisäksi hyvin merkittävänä tekijänä oli lentoaikamittauksissa esiintyneen häiriösignaalin poistuminen, joka oli aikaisemmin estänyt vetyionien havaitsemisen. Kyky havaita vetyioneja mahdollisti veden ioni-ioni –koinsidenssimittausten suorittamisen elektronitykkiä käyttäen. Työn yhteydessä tehtiin myös ioni-ioni –koinsidenssimittauksia simuloiva mallinnus. Se tehtiin alun perin havainnollistamaan, kuinka spektri syntyy ja millainen vaikutus eri parametreilla on spektrin muodostumiseen. Mallinnus kuitenkin osoittautui huomattavasti ennako-odotuksia tarkemmin toimivaksi, joten sitä päätettiin jatkokehittää. Spektrometri pystyy mittaamaan vain varattuja ioneja, mutta mallinnuksen avulla pystyttiin saamaan tietoa myös molekyylin hajoamisen yhteydessä mahdollisesti irtoavan neutraalin fragmentin saamasta kineettisestä energiasta.

## 2. Teoria

Tässä työssä käsitellään elektronien sekä ionien ohjailua tyhjiössä. Jotta voidaan ymmärtää niiden käyttäytymistä, on tunnettava sähkömagnetismin perusteet. Tätä teoriaa käsitellään useissa fysiikan perusteoksista, ja kappaleissa 2.1 - 2.3 käsitelty sähkömagnetismin teoria perustuu lähteisiin: University Physics, Young ja Freedman, 13. painos [1] ja Oulun yliopiston sähkömagnetismi-kurssin vuoden 2017 luentomonisteseen [2], ellei toisin mainita.

### 2.1. Sähkökentän vaikutus

Tässä työssä oleellisimpana teoriana voidaan pitää Coulombin lakia. Se kuvailee kahden pistevarauksen välillä vallitsevaa sähköistä voimaa, joka on muotoa:

$$\mathbf{F}_{12} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r_{12}^2} \mathbf{u}_r = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r_{12}^3} \mathbf{r}_{12} \quad (2.1)$$

Yhtälössä  $\mathbf{F}_{12}$  on kahden varauksen  $q_1$  ja  $q_2$  välinen voima ja  $r_{12}$  on varausten välinen etäisyys. Yksikkövektori  $\mathbf{u}_r$  osoittaa varauksesta  $q_2$  varauksen  $q_1$  suuntaan. Symboli  $\epsilon_0$  on tyhjiön permittiivisyys. Yhtälössä esiintyvä  $\mathbf{r}_{12}$  on myös varausten välinen etäisyys, mutta sisältää yksikkövektorin.

Tarkastelua voidaan laajentaa kattamaan useamman pistevarauksen aiheuttama voima pistevaraukseen. Kahden pistevarauksen tuottama voima kolmanteen varaukseen  $q$  voidaan kirjoittaa niiden aiheuttamana vektorisummana:

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_{1q} + \mathbf{F}_{2q} \quad (2.2)$$

Jatkotarkastelun kannalta varausten paikat on syytä esittää paikkavektoreina  $\mathbf{r}_1$ ,  $\mathbf{r}_2$  ja  $\mathbf{r}$ . Tällöin kaavassa (2.2) esiintyvät etäisyysvektorit täytyy korvata  $\mathbf{r}_{1q} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_1$  ja  $\mathbf{r}_{2q} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_2$ . Jolloin yhtälö voidaan kirjoittaa muotoon:

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_{1q} + \mathbf{F}_{2q} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|^3} (\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_2 q}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|^3} (\mathbf{r} - \mathbf{r}_2) \quad (2.3)$$

Tämä voidaan yleistää varausjoukkoon, jossa on  $N$  kappaletta pistevarauksia  $q_i$  paikoissa  $\mathbf{r}_i$  ja ne kohdistavat voiman pistevaraukseen  $q$ , joka sijaitsee paikassa  $\mathbf{r}$ . Tällöin yhtälö tulee muotoon:

$$\mathbf{F} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \frac{q_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|^3} (\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (2.4)$$

Toisaalta

$$\mathbf{F} = \mathbf{E}q \quad (2.5)$$

Joten jakamalla yhtälö (2.4) varauksella saadaan varauksesta riippumaton sähkökenttä  $\mathbf{E}$ :

$$\mathbf{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \frac{q_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|^3} (\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (2.6)$$

Sähkökentän yksiköksi muodostuu:

$$[E] = \frac{[F]}{[q]} = \frac{N}{C} \quad (2.7)$$

Tämä voidaan ilmaista myös:

$$\frac{N}{C} = \frac{\frac{J}{m}}{C} = \frac{J}{Cm} = \frac{CV}{Cm} = \frac{V}{m} \quad (2.8)$$

Sähkökentän yksikkö voidaankin kirjoittaa voltia per metri, mikä on käytännöllistä tämän työn yhteydessä. Yksinkertaisten kappaleiden tuottama sähkökenttä voidaan usein ratkaista analyyttisesti, mutta monimutkaisemmille kappaleille sähkökenttä joudutaan laskemaan numeerisesti.

Oleellisena käsitteenä on myös sähköstaattinen potentiaali, jossa sähkökenttä esitetään skalaarikentän  $\phi$  gradientin  $\nabla$  avulla:

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi \quad (2.9)$$

Sanallisesti ilmaistuna sähkökentän suuruus ilmaisee sähköisen potentiaalin  $\phi$  muutosta paikan suhteen. Potentiaalin yksikkö on voltti (V). Homogeenisessä sähkökentässä potentiaalin kokonaisdifferentiaali voidaan kirjoittaa muotoon  $d\phi = \nabla\phi \cdot d\mathbf{s}$ . Tämä kuvaa edellä mainittua muutosta paikan suhteen kaikissa kolmessa tilaulottuvuudessa. Kun muutosnopeus tiedetään, voidaan kokonaismuutos tietylle matkalle laskea integraalin avulla.

Sähkökentän viivaintegraali pisteestä A pisteeseen B, joka kulkee käyrää C pitkin, voidaan kirjoittaa muotoon:

$$\int_{A(C)}^B \mathbf{E} \cdot d\mathbf{s} = - \int_{A(C)}^B \nabla\phi \cdot d\mathbf{s} = - \int_A^B d\phi = \phi(\mathbf{r}_A) - \phi(\mathbf{r}_B) = U_{AB} \quad (2.10)$$

Tässä käytetään hyväksi tietoa, että homogeenisessä sähkökentässä potentiaalin muutos ei riipu integroimispolusta, vaan ainoastaan alku- ja loppupisteestä, jotka ovat tässä ilmaistu vektoreilla  $\mathbf{r}_A$  ja  $\mathbf{r}_B$ . Voidaan myös huomata, että pisteiden A ja B välillä vallitsee potentiaaliero, joka sähkökentän tapauksessa tarkoittaa jännitettä.

Toisaalta yhtälön (2.5) mukaan sähkökenttä aiheuttaa voiman  $\mathbf{F}$  sähkövaraukseen ja sähkövaraus voi liikkua sähkökentässä. Työ voidaan määritellä kappaleen kulkeman matkan ja siihen kohdistuneen voiman avulla. Tästä voidaan huomata, että sähkökentällä on kyky tehdä työtä. Tämä voidaan matemaattisesti ilmaista:

$$q \int_{A(C)}^B \mathbf{E} \cdot d\mathbf{s} = q[\phi(\mathbf{r}_A) - \phi(\mathbf{r}_B)] = W_{AB(C)} = qU_{AB} \quad (2.11)$$

Tämä tarkoittaa sitä, että varatun hiukkasen kulkiessa tietyn potentiaalieron yli, sähkökenttä tekee siihen työtä. Tässä työssä käsitellään tyhjiössä liikkuvia varattuja hiukkasia, joihin ei vaikuta kitkavoima, jolloin sähkökentän tekemä työ menee varatun hiukkasen liike-energian ( $\epsilon_{kin}^i$ ) muutokseen. Tämä luo teoreettisen pohjan, kuinka elektronit kiihdytetään ja kuinka niitä ohjataan elektronitykissä. Samaten tämä antaa teoreettisen pohjan ionien käyttäytymiseen lentoaikaspektrometrin sähkökentässä.

Sähkökentän hiukkaseen tekemästä työstä voidaan laskea helposti hiukkasen nopeuden itseisarvo. Hiukkasen lähtiessä levosta, nopeus voidaan laskea:

$$qU_{AB} = \epsilon_{kin} = \frac{1}{2}mv^2 \rightarrow v = \sqrt{\frac{2\epsilon_{kin}}{m}} \quad (2.12)$$

Tämä yhtälö on kirjoitettu ilman relativistista korjausta, mikä riittääkin tarkkuuden puolesta lentoaikaspektrometrille. Elektronitykin tuottamien elektronien maksiminopeudeksi saadaan tämän yhtälön avulla 13.9% valonopeudesta. Elektronien suuren nopeuden vuoksi on syytä tarkastella hieman lähemmin, millainen vaikutus relativistisella korjauksella on tässä tapauksessa.

---

<sup>i</sup> Energian symboliksi joudutaan valitsemaan poikkeavasti  $\epsilon$ , jotta se ei sekoitu sähkökentän symboliin  $E$  kanssa.



Relativistisissa nopeuksissa kineettisen energian laskemiseksi voidaan käyttää yhtälöä:

$$\epsilon_{kin} = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - m_0 c^2 \quad (2.13)$$

Josta nopeudeksi saadaan:

$$v = c \sqrt{1 - \left( \frac{m_0 c^2}{\epsilon_{kin} + m_0 c^2} \right)^2} \quad (2.14)$$

Edellisissä yhtälöissä  $m_0$  on hiukkasen lepomassa,  $c$  on valonopeus ja  $\epsilon_{kin}$  on kineettinen energia. 5000 eV kiihdytysenergialla elektronin nopeudeksi saadaan noin 0,7% suurempi nopeus Newtonin mekaniikkaa käyttämällä kuin käyttämällä tarkempaa relativistista yhtälöä. Tässä yhteydessä tällä erolla ei ole merkitystä, sillä elektronien tapauksessa lentonopeus ei suoraan vaikuta tuloksiin. Elektronien kineettisellä energialla on sen sijaan merkitystä vaikutusaloihin sekä laitteen optimointiin. Elektronien lentoajalla on lähinnä merkitystä siinä tapauksessa, jossa spektrometrin mittauksen aloitussignaali otetaan deflektiopulssista. Tässäkin tapauksessa on huomattavaa, että elektronien lentoaika ionisaatioalueelle on alle 10 nanosekuntia, jolloin newtonilaisen ja relativististen laskentatavan eroksi tulee alle 0,1 nanosekuntia, joka useita kertaluokkia pienempi kuin muut laitteistosta johtuvat viiveet ja epätarkkuudet. Tämän vuoksi ero relativistisen ja newtonilaisen laskutavan välillä on tässä tapauksessa merkityksetön. Mikäli elektronien lentoaika sisältyy laitteistoviiveeseen, se sisällytetään yhtälön 6.1 vakiotermin  $C$ . Mittausten tulkinnasta lisää kappaleessa 6.1.

## 2.2. Magneettikentän vaikutus

Aikaisemmin käsiteltiin sähkökentän aiheuttamaa muutosta varattujen hiukkasten lentorataan. Myös magneettikenttä vaikuttaa varattujen hiukkasten rataa. Kun magneettivuon vaikutus yhdistetään sähkökentän vaikutukseen, puhutaan Lorentzin voimasta. Kappaleessa 2.3 on lisätietoa magneettikentän ja magneettivuon tiheyden relaatiosta. Lorentzin voima on matemaattisesti muotoa:

$$\mathbf{F} = q\mathbf{E} + q\mathbf{v} \times \mathbf{B} \quad (2.15)$$

Jossa  $\mathbf{B}$  on magneettivuon tiheys. Tästä voidaan huomata, että magneettivuon tiheyden vaikutus varattuun hiukkaseen riippuu hiukkasen nopeudesta. Magneettivuon tiheyden vaikutuksen suuruusluokkaa voi pyrkiä hahmottamaan yksinkertaistamalla edellistä yhtälöä olettamalla

sähkökenttä nollaksi, ja olettamalla magneettivuon suunnan olevan kohtisuorassa varattujen hiukkasten lentorataa vastaan, jolloin magneettivuon aiheuttama voima on myös kohtisuorassa magneettivuota ja hiukkasen lentorataa vastaan (oikean käden sääntö). Tällöin  $q\mathbf{E} = 0$ , ja  $q\mathbf{v} \times \mathbf{B}$  voidaan merkitä tulona ilman suuntaa ilmaisevia vektorimerkintöjä:  $qvB$ . Näin magneettikentän aiheuttamaksi voimaksi saadaan:

$$F = qvB \quad (2.16)$$

Toisaalta hiukkasiin vaikuttaa myös vastakkainen näennäisvoima, niin sanottu keskipakovoima  $F_c$ :

$$F_c = m \frac{v^2}{r} \quad (2.17)$$

Näiden voimien täytyy olla yhtä suuria, jolloin:

$$m \frac{v^2}{r} = qvB \rightarrow r = \frac{mv}{qB} \quad (2.18)$$

Tämä voidaan yhdistää yhtälöön 2.12, jolloin säde voidaan ilmaista energian funktiona:

$$r = \frac{m \sqrt{\frac{2\epsilon_{kin}}{m}}}{qB} = \frac{\sqrt{2m}}{qB} \sqrt{\epsilon_{kin}} \quad (2.19)$$

Suurilla nopeuksilla täytyy huomioida relativistinen korjaus, jolloin massa korvataan liikemassalla:

$$m = m_0 \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = \gamma m_0 \quad (2.20)$$

Missä  $\gamma$  on lorentz-kerroin:

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (2.21)$$

Tällöin relativistiseksi kaarevuussäteeksi saadaan yhdistämällä edelliseen yhtälöön yhtälö 2.18:

$$r_{rel} = \frac{\gamma m_0 v}{qB} \quad (2.22)$$

Mikä puolestaan voidaan kirjoittaa energian funktiona muodossa:

$$r_{rel} = \frac{\sqrt{\left(\frac{\epsilon_{kin}}{c}\right)^2 + 2m_0\epsilon_{kin}}}{qB} \quad (2.23)$$

Edellisessä yhtälössä  $\epsilon_{kin}$  on hiukkasen kineettinen energia, mikä tässä yhteydessä vastaa elektronitykin kiihdytysenergiaa, joka puolestaan vastaa filamentin ja maan potentiaaliero (yhtälö 2.12).

Sijoittamalla tässä työssä käytetyn elektronitykin maksimienergia 5000 eV, elektronin massa sekä Maan magneettivuon tiheys (käytetään esimerkkinä arvoa  $50 \mu T$  [3]) yhtälöihin 2.18 ja 2.23, huomataan, että ilman suhteellisuusteorian tuomaa korjausta kaarevuussäteeksi saadaan noin 4,77 metriä ja korjauksen kanssa noin 4,78 metriä. On huomattavaa, että tämän työn yhteydessä magneettivuon tiheyden tarkkaa arvoa ja suuntaa on hyvin vaikea määrittää tarkasti. Tämän vuoksi käytetyillä energioilla suhteellisuusteorian tuoma korjaus on hyvin paljon pienempi kuin magneettivuon tiheyden määrittämiseen liittyvät epävarmuustekijät, joten suhteellisuusteoriaan liittyvä korjaus voidaan jättää huomioimatta. Voidaan kuitenkin huomata, että mikäli elektronitykin ja näytealueen etäisyys on noin 30 cm, elektronisuihku kaartaa noin yhden senttimetrin sivuun käytetyillä lukuarvoilla. Tällainen poikkeama vaikeuttaa huomattavasti elektronisuihkun suuntaamista käytännössä, minkä vuoksi laitteiston magneettisuojaus on tärkeässä roolissa mittausten onnistumisen kannalta.

### 2.3. Magneettisuojauksen periaatteet

Sähkömagneettiset kentät aiheuttavat hyvin moninaisia ilmiöitä vuorovaikuttaessaan väliaineen kanssa ja näiden ilmiöiden tarkka kuvaaminen tämän työn yhteydessä ei ole tarkoituksenmukaista. Tämän vuoksi tässä keskitytään vain antamaan yleisperiaatteet, kuinka laitteisto voidaan suojata ulkoiselta staattiselta magneettikentältä. Kuten edellisessä kappaleessa kävi ilmi, Maan magneettikenttä voi häiritä huomattavasti ionisoivien elektronien lentorataa elektronitykiltä näytealueelle. Samoin Maan magneettikenttä voi häiritä myös mitattavien ionien ja elektronien lentoratoja vaikeuttaen mittauksia. Tästä johtuen maan magneettikentän vaikutus tulee pyrkiä minimoimaan magneettisuojauksella.

Jotta asia voidaan ymmärtää paremmin, on tässä yhteydessä syytä hieman tarkentaa termistöä. Magneettivuon tiheyttä  $\mathbf{B}$  kuvataan usein hieman epämääräisesti termillä magneettikentän voimakkuus. Nämä eivät ole sama asia, vaikka liittyvätkin vahvasti toisiinsa. Tarkalleen ottaen magneettivuon tiheys  $\mathbf{B}$  vastaa tyhjiössä magneettikentän voimakkuutta  $\mathbf{H}$  kertoimella  $\mu_0$ , joka on tyhjiön permeabiliteetti.

Magneettikentän voimakkuus voidaan ilmaista yhtälöllä:

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} \quad (2.24)$$

Väliaineilla on oma suhteellinen permeabiliteetti  $\mu_r$ , joka ilmaisee permeabiliteetin suhteessa tyhjiön permeabiliteettiin. Magneettikentän voimakkuutta väliaineessa kuvataan yhtälöllä:

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{B}}{\mu_r \mu_0} \quad (2.25)$$

Toisaalta magneettikenttien ominaisuuksiin kuuluu niiden lähteettömyys. Tämä tarkoittaa sitä, ettei ole olemassa yksinapaisia magneetteja, vaan magneettikentät syntyvät sähkövarausten<sup>ii</sup> liikkeestä. Tämä voidaan ilmaista myös siten, että magneettivuo suljetun pinnan läpi on nolla. Magneettikenttää voidaan visualisoida kenttäviivoilla, joiden avulla asiaa voidaan kuvata siten, että suljettuun pintaan tulee yhtä monta magneettikentän kenttäviivaa kuin sieltä poistuu, jolloin niiden summa on nolla. Matemaattisesti tätä kuvaa Gaussin laki magneettikentille<sup>iii</sup>:

$$\oint_S \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} = 0 \quad (2.26)$$

Näiden tietojen pohjalta voidaan tehdä päätelmiä, kuinka magneettikenttä käyttäytyy kahden aineen rajapinnalla. Kenttäviivat eivät siis häviä rajapinnoilla eikä niitä tule lisää, mutta niiden tiheys muuttuu. Tämä on mahdollista ainoastaan, jos magneettikenttä taittuu kahden aineen rajapinnalla (Kuva 1). Taittumista voidaan kuvata yhtälöllä:

$$\frac{\tan \theta_1}{\tan \theta_2} = \frac{\mu_1}{\mu_2} \quad (2.27)$$

Yhtälössä kulmat  $\theta_1$  ja  $\theta_2$  ovat kenttäviivojen suunta rajapinnan normaalin suhteen väliaineissa 1 ja 2. Merkinnot  $\mu_1$  ja  $\mu_2$  ovat väliaineiden permeabiliteetteja. Yhtälö voidaan muokata myös muotoon:

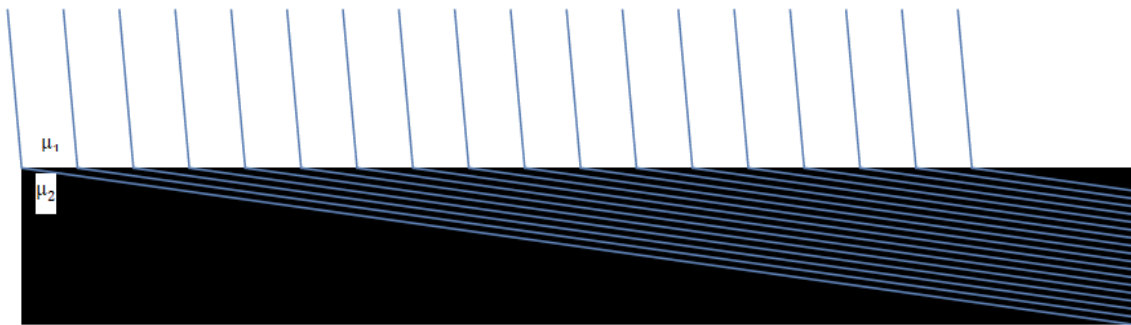
$$\theta_2 = \arctan \left( \tan(\theta_1) \frac{\mu_2}{\mu_1} \right) \quad (2.28)$$

---

<sup>ii</sup> Tätä ei pidä ymmärtää pelkästään fyysisten varaustenkuljettajien liikkeenä, vaan myös sähkökentän muutokset synnyttävät magneettikenttiä. Esimerkiksi fotonien tapauksessa ”virtuaalinen” siirtymävirta (displacement current) synnyttää sähkömagneettiselle aallolle tyypillisen magneettikentän, joka puolestaan synnyttää sähkökentän ja nämä yhdessä muodostavat fotonin sähkömagneettisen aaltoliikkeen.

<sup>iii</sup> Jotkin fysiikan teoriat ennustavat yksinapaisten magneettien, magneettisten monopolioiden, olemassaolon, mutta niitä ei ole vahvistettu, eivätkä ne kuulu tämän tutkielman piiriin [1].

Tästä on helppo huomata, että mikäli  $\mu_2 \gg \mu_1$  magneettikenttä taittuu hyvin voimakkaasti kohdatessaan väliaineen (Kuva 1).



*Kuva 1. Siniset viivat kuvaavat magneettikentän kenttäviivoja. Alemman tumman materiaalin permeabiliteetti on huomattavasti suurempi kuin ylemmän vaalean materiaalin, jolloin lähes kohtisuoraan pintaa kohti tulevat kenttäviivat taittuvat rajapinnalla lähes pinnan suuntaisiksi. Viivojen tiheys kuvaa magneettikentän voimakkuutta.*

Edellä kuvailtua ilmiötä voidaan käyttää avuksi magneettisuojausten rakentamisessa. Käyttämällä materiaalia, jonka permeabiliteetti on hyvin suuri, magneettikenttä taittuu rajapintaan osuessaan lähes pinnan suuntaiseksi. Kun suojauksen paksuus ja muoto valitaan sopiviksi, magneettikenttä kiertää suojattavan alueen suojauksen pintaa pitkin. On myös huomioitavaa, että mikäli suojaus ei ole täydellinen ja siinä on aukkoja, niin sen asento suhteessa magneettikenttään vaikuttaa kuinka kenttä pääsee tunkeutumaan suojauksen sisään. Magneettisuojausta suunniteltaessa on kuitenkin huomioitava, että ferromagneettisilla aineilla suhteellinen permeabiliteetti ei ole vakio eri magneettivuon suuruuksilla. Ulkoisen magneettikentän tunkeutuessa materiaaliin, se aiheuttaa alkeismagneettien asettumista magneettikentän mukaiseen asentoon vahvistaen kenttää ja samalla suunnaten sen uudestaan. Ulkoisen magneettikentän vahvistuessa riittävän suureksi, kaikki alkeismagneetit ovat järjestäytyneet magneettikentän mukaisesti. Tämän seurauksena magneettikentän edelleen kasvaessa materiaali ei enää vahvista ulkoista kenttää enempää, josta puolestaan seuraa, että sen kyky kääntää kentän suuntaa heikkenee. Tämä voidaan tulkita myös suhteellisen permeabiliteetin pienenemisenä. Tätä kutsutaan metallin saturaatiopisteeksi. Toisaalta on myös huomattavaa, mikäli täytyy suojautua muuttuvaa magneettikenttää vastaan, niin useilla materiaaleilla on kyky ”muistaa” magneettinen menneisyys ja ne pyrkivät vastustamaan magneettikentän muutosta. Tämä heikentää magneettikentän voimakkuutta materiaalin sisällä, josta puolestaan seuraa suoraan, ettei magneettikenttää taitu yhtä voimakkaasti rajapinnalla kuin staattisen kentän tapauksessa. Edellä mainitut seikat vaikeuttavat magneettisuojausten mallintamista, sekä monimutkaistaa asiaa huomattavasti, kun pyritään suojautumaan hyvin voimakkaalta tai muuttuvalta

magneettikentältä. Tässä kyseisessä työssä on kuitenkin pyrkimyksenä estää Maan magneettikentän tunkeutuminen laitteiston sisälle, joten ulkoinen magneettikenttä on hyvin stabiili ja ulkoiset kenttäviivat ovat aina lähes samansuuntaiset. Myöskään Maan magneettikentän voimakkuus ei ole mitenkään erityisen suuri, mikä helpottaa magneettisuojausten suunnittelua, mutta toisaalta tässä työssä käytetyn laitteiston suhteellisen monimutkainen geometria mutkistaa sitä. Lisäksi laitteistoa käytetään useissa eri kokoonpanoissa, jolloin suojausta täytyy muuttaa. Tämän vuoksi ei ole mielekästä mallintaa erityisen tarkasti, millainen suojaus olisi optimaalinen, vaan käytännössä suojaus voidaan toteuttaa noudattamalla seuraavaksi esiteltäviä peruseräitteitä. Ensimmäisenä tarvitaan materiaali, jonka suhteellinen permeabiliteetti on mahdollisimman suuri. Edellä mainitun ehdon täyttää niin sanottu ”myymetalli”. Tämä materiaali koostuu nikkelin ja raudan seoksesta ja sen permeabiliteetin arvo on kymmeniä tuhansia. Saturaatiopisteeksi kyseiselle materiaalille on ilmoitettu tyypillisesti 0,8 T [4], mikä on huomattavasti suurempi kuin Maan magneettivuon tiheys, joka suuruusluokkaa 0,00005 T [3]. Tämän lisäksi fyysisen rakenteen suunnittelussa ja käytössä tulee noudattaa seuraavia ehtoja:

1. Vältetään myymetallisuojauksessa kulmikkaita muotoja.
2. Tehdään myymetallirakenteesta mahdollisimman tiivis.
3. Mitataan lopuksi kentän suuruus laitteiston sisällä. Jos se ei ole tyydyttävä, laitteistoa voi kokeilla kääntää mahdollisuuksien mukaan fyysisesti eri asentoon ja etsiä mittausten avulla optimaalinen asento.

Magnetometrillä tehtyjen käytännön testien perusteella voidaan todeta, että magneettivuon tiheys laitteen sisällä saadaan noin yhteen kymmenesosaan verrattuna laitteen ulkopuoliseen magneettivuon tiheyteen ( $50 \mu T \rightarrow 5 \mu T$ ), kun mittausalue ympäröidään 2mm:n myymetalli kerroksella.

## 2.4. Energeettisten elektronien ja väliaineen atomien vuorovaikutus

Jotta voidaan ymmärtää mekanismi, jonka avulla elektronit voivat ionisoida väliaineen atomeja tai molekyyliä, täytyy tarkastella hieman energisten elektronien ja väliaineen vuorovaikutusta. Tämän vuorovaikutuksen perustana on sähkömagneettinen vuorovaikutus, jonka aiheuttamaa voimaa kahden pistemäisen varauksen välillä kuvataan yhtälöllä 2.1. Tässä tilanteessa vuorovaikutus tapahtuu negatiivisesti varautuneen elektronin ja neutraalin atomin tai molekyylin välillä. Mikäli edellä mainittuun yhtälöön asetetaan neutraalin atomin ja elektronin varaus, niin huomataan, että voimaksi niiden välille saadaan nolla. Näiden välillä kuitenkin tapahtuu vuorovaikutusta, joten voidaan

päätellä, ettei tällainen kuvaus ole tyydyttävä. Selitys tälle löytyy siitä, etteivät atomit ole pistemäisiä hiukkasia, vaan ne koostuvat positiivisesti varautuneesta ytimeistä ja sen ympärille levittäytyvästä elektronipilvestä. Riittävän kaukaa tarkasteltuna atomi on neutraali, mutta hyvin läheltä tarkasteltuna voidaan huomata, että varaus ei ole jakautunut tasaisesti. On myös huomattavaa, että elektroneilla ei ole atomin ympärillä määrättyä paikkaa, vaan niiden tilaa täytyy kuvata aaltofunktiolla. Tämä tarkoittaa sitä, ettei elektroneita voida käsitellä ydintä kiertävinä pistemäisinä hiukkasina, vaan niitä täytyy käsitellä todennäköisyysjakaumana. Aaltofunktion neliö kuvaa tätä todennäköisyysjakaumaa ja se myös määrää minkälaisia arvoja elektroni voi saada, jos sen tila mitataan (termiä ”mitata” ei tule ottaa kirjaimellisesti, vaan se tulee ymmärtää ennemminkin vuorovaikutuksena ympäristön kanssa). Etenkin monielektronisten atomien ( $Z > 1$ ) aaltofunktioiden määrittäminen on erittäin monimutkaista, eikä sitä käsitellä tämän työn yhteydessä. Edellä mainitun lisäksi on myös huomattavaa, ettei myöskään energieettistä elektronia voida käsitellä pistemäisenä hiukkasena, vaan myös niitä täytyy käsitellä aaltolina. Tätä voidaan kuvata De Broglien aallonpituuden avulla: [5]

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (2.29)$$

Yhtälössä  $\lambda$  kuvaa hiukkasen aallon pituutta,  $h$  on Planckin vakio ja  $p$  on liikemäärä. Näiden edellä mainittujen tekijöiden vuoksi voidaan todeta, että energieettinen elektroni voi vuorovaikuttaa atomin elektronikuoren elektronien kanssa ja siten luovuttaa niille energiaa ja ionisoida atomin. Samoin voidaan myös todeta, että asian matemaattinen kuvaaminen on erittäin monimutkaista. Tämän vuoksi asiaa ei käsitellä tämän työn yhteydessä muilta osin kuin tyydytään toteamaan, että atomin ja elektronin vuorovaikutuksen todennäköisyyteen vaikuttaa pääasiassa tekijää:

- Atomien tai molekyylien elektronikonfiguraatiot (aaltofunktiot).
- Elektronin energia, joka vaikuttaa elektronin aallonpituuteen.

Edellä mainittujen seikkojen lisäksi on myös muita tekijöitä, kuten esimerkiksi polarisaatio, mutta niiden vähäisemmän merkityksen vuoksi niitä ei käsitellä tässä yhteydessä.

Tämän työn yhteydessä on tärkeintä hahmottaa, millainen vaikutus elektronin energialla on todennäköisyyteen, jolla elektroni vuorovaikuttaa ionisoitavan atomin tai molekyylin kanssa. Tätä todennäköisyyttä kuvataan vaikutuslaskulla [6], ja sen arvoja määritettäessä täytyy tukeutua kokeellisiin tuloksiin tai numeerisiin approksimaatioihin. Asiaa käsitellään esimerkiksi artikkelissa ”*New model for electron-impact ionization cross sections of molecules*” [7], jossa asiaa käsitellään kokeellisten tulosten sekä matemaattisen approksimaation avulla. Kyseisen tutkimuksen perusteella vaikutuslasku on tyypillisesti korkeimmillaan noin 100 eV kineettisen energian lähettyvillä ja laskee siitä noin 1/10

osaan, kun elektronin energiaksi asetetaan 10000 eV. Tutkimuksessa käsiteltiin useita molekyyliä, ja vaikutusalojen suhde oli karkeasti samaa suuruusluokkaa kaikilla käsitellyillä molekyyliellä. Tämän perusteella karkeasti ottaen 100 eV energia on optimaalisin, mikäli ionisaatioiden määrä halutaan maksimoida. Asia ei kuitenkaan ole näin yksiselitteinen, sillä tyypillisesti spektrimittauksissa ionisaatiot halutaan kohdistaa mahdollisimman tarkasti tietylle elektronikuorelle. Tämän vuoksi elektronin energiaksi tulisi valita mahdollisuuksien mukaan se energia, jolla suhteellinen todennäköisyys ionisoida juuri halutulta kuorelta elektroni, on suurin.

## 2.5. Molekyylien fragmentaatio ionisaation yhteydessä

On tavallista, että molekyyli hajoaa ionisaation yhteydessä. Hajoaminen voi tapahtua useiden eri prosessien välityksellä. Tässä työssä näiden prosessien tarkka kuvaaminen ei ole tarkoituksenmukaista, joten tässä kuvataan asia hyvin suppeasti läpi.

Molekyylien kvanttimekaanista tilaa voidaan kuvata elektronisten, vibraationaalisten ja rotaationaalisten tilojen avulla. Näistä kaksi viimeistä kuvaa atomien ytimien tilaa ja ensimmäinen elektronien tilaa. Jokainen elektroninen tila sisältää useita vibraatiotiloja ja jokainen vibraatiotila sisältää useita rotaatiotiloja. Molekyylin dynamiikkaa tarkastellaan usein Born-Oppenheimer – approksimaation avulla. Tämä olettaa elektronisten tilojen muutosten olevan niin nopeita ytimien liikkeisiin verrattuna, että elektronien ja atomiydinten aaltofunktiot voidaan erottaa toisistaan. Tämä johtaa tulokseen, että elektronien siirtymät eivät ehdi vaikuttaa ytimien väliseen etäisyyteen. Vibraatiotilat kuvaavat atomiydinten keskinäistä värähtelyliikettä tasapainotilan ympärillä. Elektronisten tilojen muutokset johtavat tämän tasapainotilan muutokseen, josta seuraa se, että atomin vibraatioenergia muuttuu. Tämän seurauksena on mahdollista, että ytimet saavat niin suuren energian, että molekyyli hajoaa. Tätä kutsutaan suoraksi hajoamiseksi (direct dissociation). Samaa nimitystä käytetään myös silloin, jos ionisaation yhteydessä elektroni poistetaan sitovalta elektronikuorelta ja voima molekyylien osasten välillä muuttuu hylkiväksi. Edellä mainittujen lisäksi molekyyli voi hajota useilla epäsuorilla hajoamisprosesseilla. [8], [9], [10]

Tässä työssä molekyyliä ionisoitiin elektronien avulla. Käytettäessä suurienergisiä elektroneja molekyylien ionisoimiseksi molekyylit voivat ionisoitua miltä tahansa orbitaalilta. Kun energeettinen elektroni siirtelee molekyylistä tai atomista, se siirtää energiaa molekyylin tai atomin elektroniverholle. Tämän seurauksena kohdemolekyyli virittyy ja/tai ionisoituu [6]. Tässä työssä mielenkiinto kohdistuu ionisaatioihin ja etenkin kaksinkertaisesti ionisoituviin molekyyliin. Todennäköisyys,



että molekyyli ionisoituu suoraan kaksinkertaisesti, on tyypillisesti huomattavasti pienempi kuin yksinkertaisen ionisaation. Tutkimuksessa ” *Cross section for single and double ionization of  $N_2$  and  $O_2$  molecules by electron impact from threshold up to 170 eV* ” [11] kuvataan happi- ja typpimolekyylien ionisaatiovaikutusaloja elektronien törmäyksissä. Tutkimuksen perusteella voidaan sanoa, että kyseisillä molekyyileillä kaksinkertaisen ionisaation todennäköisyys on suuruusluokkaa 1/100, kun elektronin energia on suuruusluokassa 100 eV. Kaksinkertaisen ionisaation todennäköisyys vaikutti kuitenkin kasvavan elektronin energian kasvaessa. Kaksinkertainen ionisaatio on myös mahdollista saavuttaa epäsuorasti Auger-prosessin avulla. Tässä prosessissa atomi ionisoidaan sisäkuorelta. Sinne syntyvä aukko täyttyy ulkokuoren elektronilla ja tässä siirtymässä vapautuu energiaa. Vapautuva energia voi poistua atomista fotonina tai vaihtoehtoisesti se siirtyy ulkokuoren elektroneille. Siirtymässä vapautuva energia on suuri verrattuna ulkokuoren sidosenergioihin, joten energian siirtyessä ulkokuoren elektronille tai elektroneille, se johtaa elektronin tai elektronien poistumiseen atomista, jolloin ionisaatioaste kasvaa vastaavasti. Auger-prosessin ehtona on, että ionisoivan elektronin tai fotonin energia on suurempi kuin sisäkuoren elektronin sidosenergia. Happiatomilla tämä on noin 530 eV [12]. Tarkka arvo vaihtelee hieman kemiallisen ympäristön mukaan [13]. Tutkimuksessa ” *Relative Abundances and Recoil Energies of Fragment Ions Formed from the X-Ray Photoionization of  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $NO$ ,  $CO_2$ , and  $CF_4$*  ” [14] tutkittiin yksinkertaisesti ja kaksinkertaisesti ionisoituneiden molekyylien suhteellisia määriä käyttämällä ionisaatiolähteenä 930 eV röntgensäteilyä. Tämän perusteella esimerkiksi  $O_2$ -molekyylin ionisoituessa reaktiotuotteista on  $74 \% \pm 8 \%$  todennäköisyydellä  $O^+$ -ioneja,  $19 \% \pm 3 \%$  todennäköisyydellä  $O^{2+}$ -ioneja ja  $5,3 \% \pm 0,5 \%$  todennäköisyydellä  $O_2^+$ -ioneja. Viimeksi mainittujen tulkitaan artikkelissa syntyvän L-kuoren ionisaatioiden seurauksena. Tämän lisäksi artikkelissa käsitellään neoniin liittyvää tutkimusta, jossa todetaan Ne-atomin K-kuoren ionisaation johtavan 23 % todennäköisyydellä Auger-prosessiin, jossa atomista poistuu kaksi tai useampi Auger-elektroni. Artikkelissa myös todetaan, että tyypillisesti kaksiatominen  $XY^{2+}$  ioni hajoaa fragmentteihin  $X^+ + Y^+$  ja  $XY^{3+}$  hajoaa  $X^{2+} + Y^+$  ioneihin. Tällä perusteella artikkelin mittauksissa saadut  $O^+$ -ionit ovat todennäköisimmin peräisin Auger-prosessista, jossa fotonilla poistetaan ensin K-kuoren elektroni ja syntyvä aukko paikataan L-kuoren elektronilla, jonka energia siirtyy toiselle L-kuoren elektronille ja lopputuloksena on kaksinkertaisesti ionisoitunut happimolekyyli, joka hajoaa kahteen yksinkertaisesti ionisoituneeseen happeen. Sen sijaan  $O^{2+}$ -ionit ovat peräisin Auger-prosessista, jossa elektronin siirtymä L-kuorelta K-kuorelle johtaa kahden elektronin poistumiseen, jolloin jäljelle jää kolminkertaisesti ionisoitunut happimolekyyli, joka hajoaa  $O^{2+}$  ja  $O^+$

fragmenteiksi. Artikkelissa todetaan myös, että ensimmäisten rivien<sup>iv</sup> atomeilla Auger-prosessissa vapautuva energia menee vain noin 1% todennäköisyydellä fotonille ja muussa tapauksessa energia poistuu elektronien välityksellä. Tämän perusteella esimerkkinä käytetyn hapen tulokset ovat yleistettävissä ionisoitumisasteen osalta tässä työssä mitattuihin molekyyliin, sillä kaikki tässä työssä mitatut molekyylit koostuivat vain keveistä ( $Z \leq 8$ ) atomeista.

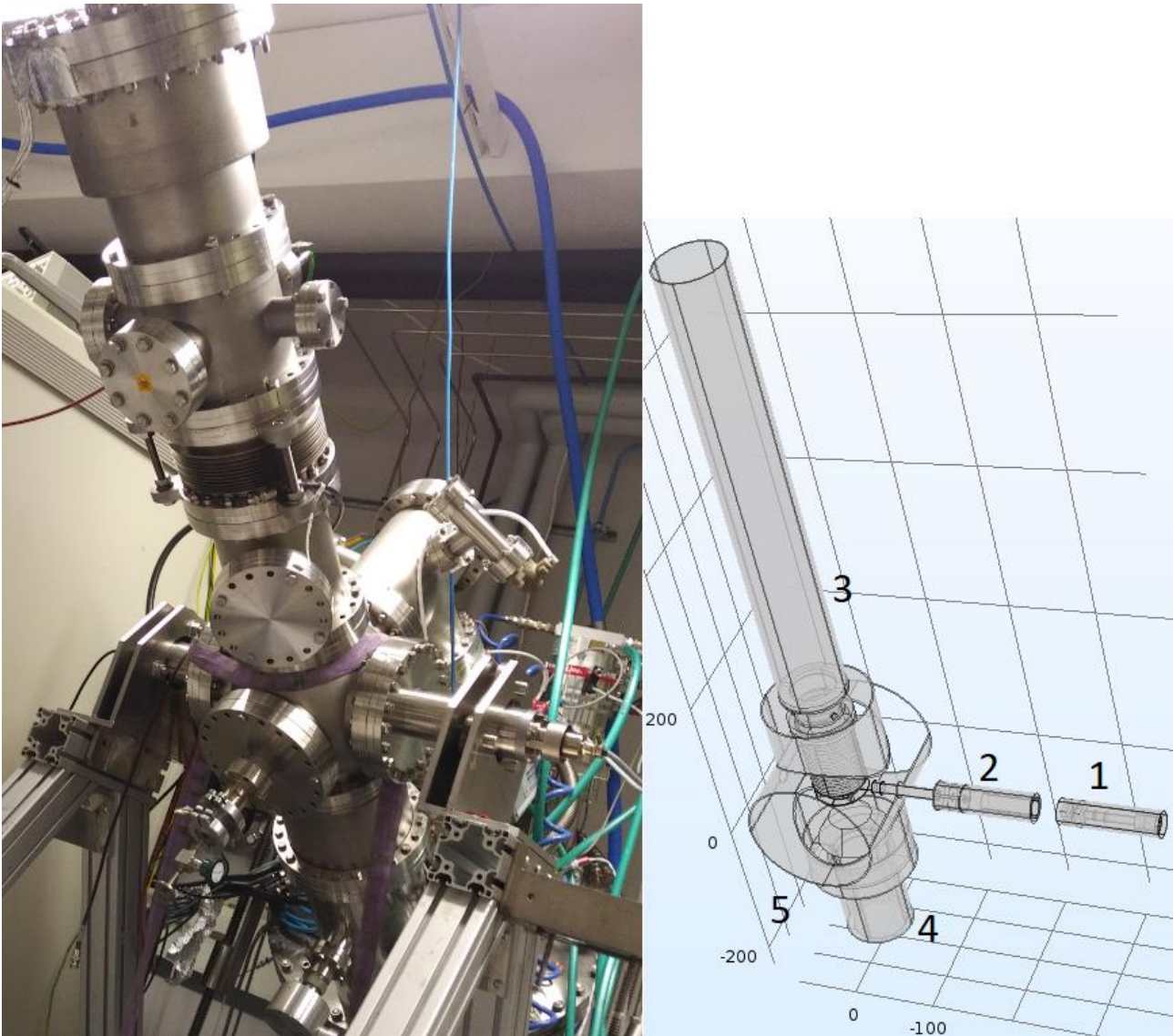
---

<sup>iv</sup> Tällä viitataan alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ensimmäisiin vaakariveihin.

### 3. Laitteisto

Tässä työssä käytetty laitteisto mahdollistaa massaspektrin ja elektronispektrin mittauksen. Tämän lisäksi sitä voidaan käyttää elektroni-ioni –koinsidenssien mittaukseen, sekä ioni-ioni –koinsidenssien mittaukseen. Laitteistoon asennetut massa-analysaattori ja elektronianalysaattori sijaitsevat samassa tyhjiökammiossa ja ne ovat asetettu vastakkaisiin suuntiin toisiinsa nähden (Kuva 2). Näytealue sijaitsee näiden laitteiden välissä, mikä mahdollistaa elektronien ja ionien yhtäaikaisen mittauksen (elektroni-ioni –koinsidenssi). Näytekaasu tai klusterit ammutaan kohtisuorassa kulmassa mittalaitteisiin nähden näytealueelle. Ionisaatiolähde on puolestaan asetettu kohtisuoraan kulmaan näytekaasuun tulosuuntaan sekä mittalaitteiden suuntaan verrattuna. Laitteiston runko on suunniteltu siten, että ionisaatiolähde sekä mittalaitteet voidaan tarvittaessa irrottaa ja siten myös muokata tai vaihtaa kokonaan. Tämän työn keskeisenä tavoitteena oli muuttaa jatkuva elektronisuihku pulssimuotoiseksi ja mitata sen avulla massaspektrejä.

Massaspektrometri sisältää tyypillisesti seuraavat komponentit: Näytteensyöttö, ionisaatiolähde, massa-analysaattori, detektori ja signaalinkäsittely [15]. Jotta voidaan ymmärtää mitä etuja pulssitetusta ionisaatiolähteestä on ja millaisia ongelmia se mahdollisesti aiheuttaa, on syytä tutustua tarkemmin massa-analysaattorin sekä ionisaatiolähteenä toimivan elektronitykin toimintaan. Seuraavat kappaleet keskittyvät näiden komponenttien esittelyyn. Tämän lisäksi seuraavissa kappaleissa sovelletaan kappaleissa 2.1-2.3 esiteltyä sähkömagnetismin teoriaa kuvaamaan massaspektrometrin toimintaa.

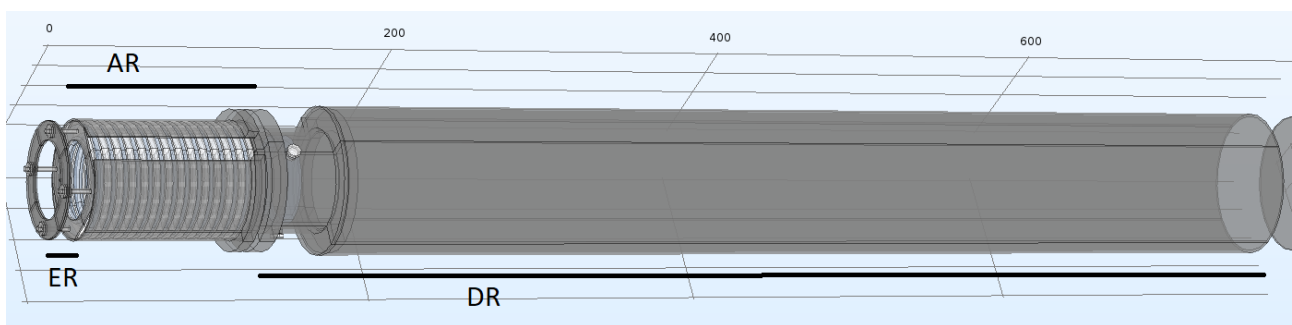


Kuva 2. Tässä kuvassa on vasemmalla valokuva spektrometristä ulkoapäin ja oikealla tämän työn kannalta oleellinen osa sen sisärakennetta. Kuvaan on numeroitu spektrometrin käytönkannalta oleellisia komponentteja: 1: Elektronitykki, 2: Pulssituslaite, 3: Massa-analysaattori, 4: Elektronianalysaattori ja 5: Suunta josta näytteen syöttö tavallisimmin tapahtuu. Valokuvassa pulssituslaitetta ei ole asennettuna spektrometriin. Mikäli se asetetaan spektrometriin, joudutaan elektronitykille varattua tilaa pidentämään jatkokappaleen avulla.

### 3.1. Lentoaikamassaspektrometrin toiminta

Tämän työn yhteydessä käytettyyn laitteistoon kuuluu osana Wiley-McLaren –tyyppinen lentoaikamassaspektrometri [16]. Nimensä mukaisesti laite mittaa ionien lentoaikaa ja niiden massa/varaus –suhde määritetään lentoajan perusteella. Ilmaisimena toimii paikkaherkkä MCP/DLA-detektori (MicroChannel Plate/Delay Line Anode), joka rekisteröi ionien osumahetken ja -paikan. Tämän toiminta on kuvattu tarkemmin Eetu Pelimannin pro gradu -työssä [8]. Ionit erotellaan niiden

massa/varaus –suhteen perusteella massa-analysaattorin (Kuva 3) avulla. Siinä ionien käsittely on jaoteltu kolmeen osa-alueeseen. Molekyylien, ionien tai klustereiden ionisaatio tapahtuu erotusalueella (Extraction Region/ER-alue), josta ionit ohjataan sähkökentän avulla kiihdytysalueelle (Acceleration Region/AR-alue). Siellä niitä kiihdytetään edelleen sähkökentän avulla. Lentoajan mittauksen aloitushetki määritetään perusteella, jolloin ionit lähtevät liikkeelle erotusalueelta. Aloitushetken määrittämisestä lisää kappaleessa 3.1.2. Kiihdytysalueen jälkeen ionit saapuvat vapaan lentomatkan osio (Drift Region/DR-alue), jossa ne lentävät vapaasti, kunnes törmäävät paikkaherkkään ilmaisimeen. Mikäli molekyyli fragmentoituu ionisaatioprosessin yhteydessä, ionisoitunut fragmentti saa liike-energiaa tyypillisesti satunnaiseen suuntaan ja siten myös sitä vastaavan nopeuden. Mikäli ionisaatiopaikka voidaan määrittää, osumakohdasta voidaan tehdä päätelmiä fragmentoitumisen yhteydessä vapautuneesta energiasta.



*Kuva 3. Massa-analysaattorin rakenne. Kuvaan on merkitty erotusalue (ER), kiihdytysalue (AR) ja vapaan lentomatkan alue (DR).*

Spektrometri antaa massa/varaus –suhteen lisäksi myös tietoa molekyylien hajoamisessa vapautuvasta energiasta. Osumakohta ei kuitenkaan yksinään anna kovin hyvää tietoa vapautuneesta energiasta, sillä ionin saaman alkunopeuden suunta on satunnainen, ja ionisaatioalue ei ole täysin pistemäinen, jolloin ionin syntypaikkaa ei voi yksittäisen ionin tapauksessa määrittää. Vapautuvaa energiasta saadaan laadukkaampaa tietoa, mikäli paikkatieto yhdistetään ioni-ioni –koinssidenssimittauksiin. Esimerkiksi jos fragmentaatioprosessissa molekyyli hajoaa kahteen ionisoituneeseen osaan ja molempien lentoaika sekä osumakohta saadaan mitattua, voidaan näiden tietojen perusteella laskea vapautuva energia mittausten tarkkuuden puitteissa. Myös koinssidenssikuvajien perusteella voidaan tehdä päätelmiä fragmentaatioprosessissa vapautuneesta kineettisestä energiasta. Tästä lisää kappaleissa 7.2.3 - 7.2.5.

### 3.1.1. Tarkempi kuvaus massa-analysaattorin alueista

Tämän osion tiedot perustuvat Eetu Pelimannin Pro Gradu –työhön, josta löytyy yksityiskohtaisemmat kuvaukset eri alueista [8].

Erotusalueella tutkittavat molekyylit ionisoidaan käyttämällä ionisoivaa säteilyä. Tämän alueen sähkökenttä voi olla joko pulssitettu tai vakiosuuruinen. Pulssitetulla kentällä voidaan käyttää jatkuvaa ionisaatiota. Vaihtoehtoisesti voidaan käyttää vakiokenttää ja pulssitettua ionisaatiolähdettä, jolloin mittauksen aloitusaika määritetään ionisaatiopulssista. Tämän pulssin aloitusaika voidaan puolestaan määrittää, joko mittaamalla ionisaatioalueen takana olevalla erillisellä laitteella saapuvaa säteilyä tai aloittaa mittaus ionisaatiolähteestä määritellystä pulssin lähtöhetkestä.

Kiihdytysalue muodostuu sylinterimäisistä renkaista, joiden sähköinen potentiaali kasvaa tasaisin hyppäyksin. Tämän rakenteen pyrkimyksenä on saada aikaan tasainen sähkökenttä, jonka kenttägradientti osoittaa putken suuntaan ja ionit saadaan kiihtymään putken suuntaisesti kohti detektoria. Potentiaalın kasvu on saatu käytännössä aikaan kytkemällä sylinterirenkaat korkea jännitteiseen piiriin ja yhdistämällä renkaat toisiinsa vastuksien avulla, joiden resistanssi on useita megaohmeja. Näin saadaan aikaiseksi ketju tasaisin hyppäyksin nousevia potentiaaleja.

Vapaan lentomatkan alue on alue, jossa potentiaali ei muutu, joten ionit jatkavat lentoaan, kunnes törmäävät detektoriin. Tämän alueen alkupäässä on myös elektrostaattinen linssielementti, johon on kytketty sopiva jännite luomaan elektrostaattisen ”kuplan”, joka fokusoi ioneja detektorille.

### 3.1.2. Lentoaika

Ionien lentoajan määrittämisen ensimmäinen edellytys on pystyä määrittämään, milloin ionien lento alkaa ja milloin se päättyy. Ajan mittaus voidaan aloittaa sähkökentän pulssilla erotusalueella, joka lähettää syntyneet ionit detektoria kohti. Tieto pulssin ajankohdasta välitetään tietokoneen tiedonkeräyskortille, joka määrittää sen perusteella, milloin ionit ovat lähteneet kohti detektoria. Vaihtoehtoisesti voidaan käyttää pulssitettua ionisaatiolähdettä ja vakiokenttää erotusalueella, jolloin vastaava tieto lähetetään tietokoneelle ionisaatiopulssin perusteella. MCP/DLA-detektori puolestaan välittää tietokoneelle tiedon osumahetkestä ja paikasta detektorilla.

On huomioitavaa, että määrittämisessä aina on pientä epätarkkuutta ja lentoajat joudutaan kalibroimaan todellisiksi arvoiksi vasta mitatusta spektristä käyttämällä hyväksi kahta tunnettua spektriipiikkiä.

Määritelmän epätarkkuus voi johtua esimerkiksi lentoajan alkamiskohdan epätarkkuudesta, laitteistoviiveistä tai spektrometrin rakenteen epätarkkuuksista.

### 3.1.3. Lentoajan teoria

Lentoaikamassaspektrometrissä syntyneet ionit kiihdytetään sähkökentän avulla. Ionien kiihtyvyys on riippuvainen sähkökentän voimakkuuden lisäksi niiden massasta sekä varauksesta. Lentoaika puolestaan riippuu ionien kiihtyvyydestä sekä lentomatkasta. Toisaalta kiihtyvyys on verrannollinen sähkökentän voimakkuuteen, joka on puolestaan sähköisen potentiaalin muutos matkan funktiona. Työssä käytetyn spektrometrin tapauksessa lentoajan tarkastelu onkin luontevinta aloittaa tarkastelemalla potentiaaliaroja, jotka on synnytetty massa-analysaattorin eri osa-alueille. Kulkiessaan tämän osa-alueen yli ioni saa energiaa potentiaalieron verran. Tässä tapauksessa ionien energia voidaan laskea yhtälöstä [8]:

$$\epsilon_{TOT} = \epsilon_Z + \epsilon_{ER} + \epsilon_{AR} \quad (3.1)$$

Missä  $\epsilon_{TOT}$  on kokonaisenergia,  $\epsilon_Z$  on ionin syntyessä saadun energian z-komponentti, eli spektrometrin suuntainen komponentti,  $\epsilon_{ER}$  on erotusalueella saatu energia, sekä  $\epsilon_{AR}$  on kiihdytysalueelta saatu energia. Tämä voidaan myös ilmaista tarkemmin:

$$\epsilon_{TOT} = \epsilon_0 \cos^2 \theta_0 + q|\mathbf{E}_{ER}|s + q|\mathbf{E}_{AR}|L_{AR} \quad (3.2)$$

Missä  $\epsilon_0$  on ionin energia syntyhetkellä,  $\theta$  on ionin syntyhetken nopeusvektorin ja z-akselin välinen kulma,  $q$  on ionin varaus,  $|\mathbf{E}_{ER}|$  on erotusalueen sähkökentän voimakkuus erotusalueella,  $s$  on ionin syntypaikan ja erotusalueen reunan etäisyys.  $|\mathbf{E}_{AR}|$  on sähkökentän voimakkuus kiihdytysalueella ja  $L_{AR}$  on kiihdytysalueen pituus.

Ionien kiihtyvyyttä ja siten lentoaikaa voidaan kuvata käyttämällä Newtonin mekaniikkaa. Asian helpottamiseksi aloitetaan tarkastelu yksinkertaistetussa tilanteessa, jossa hiukkanen liikkuu yksiulotteisessa koordinaatistossa, jolloin vektorimerkinnät voidaan jättää pois. Tällöin lentoaikaa voidaan kuvata seuraavasti [17]:

Voima  $F$  voidaan esittää massan  $m$  ja kiihtyvyyden  $a$  tulona:

$$F = ma \quad (3.3)$$

Toisaalta voima voidaan ilmaista sähkökentän voimakkuuden ja varauksen avulla:

$$F = Eq \quad (3.4)$$

Yhtälöt voidaan yhdistää, jolloin kiihtyvyys voidaan ratkaista:

$$Eq = ma \rightarrow a = \frac{Eq}{m} \quad (3.5)$$

Kiihtyvyys voidaan ilmaista myös nopeuden aikaderivaattana:

$$a = \frac{dv}{dt} \quad (3.6)$$

Tästä voidaan muodostaa ensimmäisen asteen differentiaaliyhtälö, josta nopeus voidaan ratkaista integroimalla:

$$dv = a dt \rightarrow v = \int a dt = \int \frac{Eq}{m} dt = v_0 + \frac{Eq}{m} t \quad (3.7)$$

Aika voidaan puolestaan ratkaista edellistä yhtälöä muokkaamalla:

$$t = \frac{v - v_0}{E} \left( \frac{m}{q} \right) \quad (3.8)$$

Edellinen yhtälö kuvaa yleisessä muodossa missä ajassa jokin tietty nopeus saavutetaan tietyn suuruudessa sähkökentässä. Tässä muodossa yhtälö ei ole kovinkaan käytännöllinen spektrometrin tapauksessa, sillä spektrometrissä sähkökenttä luodaan sähköisen potentiaalin avulla tietyn suuruiseksi matkalle. Sähkökentän voimakkuus voidaan laskea yhtälöstä:

$$U = Es \rightarrow E = \frac{U}{s_p} \quad (3.9)$$

Missä  $U$  on sähköinen potentiaali, eli jännite-ero, joka luodaan matkalle  $s_p$ .

Tällöin ajaksi saadaan:

$$t = \frac{v - v_0}{U} \left( \frac{ms_p}{q} \right) \quad (3.10)$$

edellisessä yhtälössä  $v$  on loppunopeus ja  $v_0$  alkunopeus.

Toisaalta nopeus voidaan ilmaista kineettisen energian avulla sijoittamalla edelliseen yhtälöön yhtälö 2.12, jolloin saadaan:

$$t = (\sqrt{\epsilon_{kin}} - \sqrt{\epsilon_{kin0}}) \sqrt{2m} \frac{s_p}{qU} \quad (3.11)$$



Missä

$$\epsilon_{kin} = qU + \epsilon_{kin0} \quad (3.12)$$

Edellisissä yhtälöissä tarkasteltiin asiaa yksiulotteisessa koordinaatistossa ja oletuksena oli, että alkunopeuden suunta on sama kuin sähkökentän kiihdyttävän voiman suunta. Tämä oletus riittää ainoastaan erityistapauksissa. Jatkotarkastelun vuoksi myös alkunopeuden suunta on huomioitava. Tällöin sähkökenttä täytyy ilmaista vektorina  $\mathbf{E}$  ja energia alussa on korvattava energian z-akselin suuntaisella komponentilla  $\epsilon_{kinz}$ :

$$\epsilon_{kinz} = \epsilon_{kin0} \cos^2(\theta) \quad (3.13)$$

Ja näin ollen aika voidaan ratkaista yhtälöstä:

$$t = \left( \sqrt{q|\mathbf{E}|s_p + \epsilon_{kin0} \cos^2(\theta)} \pm \sqrt{\epsilon_{kin0} \cos^2(\theta)} \right) \sqrt{2m} \frac{s_p}{qU} \quad (3.14)$$

Mikäli alkunopeuden z-komponentti on vastakkaiseen suuntaan sähkökentän kiihdyttävää voimaa vastaan, niin aika kasvaa ja käytetään ”+” -merkkiä  $\pm$  asemasta ja vastaavasti ”-”-merkkiä, kun alkunopeus on positiivinen z-akselin suuntaan.

Edellinen yhtälö kertoi ajan, jonka hiukkanen käyttää tietylle matkalle muodostetun tietyn potentiaalin yli ja sillä on tietyn suuntainen ja suuruinen alkuenergia. Spektrometrin massa-analysaattori koostuu kuitenkin kolmesta osiosta ja jokaisen aika täytyy käsitellä erikseen. Edellistä yhtälöä (3.14) voidaan käyttää lähes sellaisenaan kuvaamaan aikaa, jonka hiukkanen käyttää erotusalueella. On kuitenkin huomioitava, että tässä yhtälössä potentiaalieron oletetaan syntyvän matkalle  $s_p$  ja hiukkasen oletetaan matkaavan tämän koko potentiaalieron yli. Näin ei kuitenkaan massa-analysaattorin tapauksessa ole, vaan potentiaali synnytetään tietylle matkalle  $s_p$ , mutta hiukkanen syntyy jossain pisteessä nollan ja  $s_p$ :n välillä. Tämä tarkoittaa käytännössä sitä, että sähkökentän hiukkaselle antaman kineettisen energian yhtälössä 3.13 termi  $s_p$  täytyy korvata hiukkasen syntyä paikkaa kuvaavalla termillä  $s$ . Nyt yhtälö voidaan kirjoittaa kuvaamaan aikaa, jonka hiukkanen käyttää erotusalueella:

$$t_{ER} = \left( \sqrt{q|\mathbf{E}_{ER}|s + \epsilon_{kin0} \cos^2(\theta)} \pm \sqrt{\epsilon_{kin0} \cos^2(\theta)} \right) \frac{\sqrt{2m}}{q|\mathbf{E}_{ER}|} \quad (3.15)$$

Yhtälössä alaindeksi ”ER” viittaa erotusalueeseen.

Sen sijaan kiihdytysalueella käytettyä aikaa kuvatessa yhtälöä täytyy muokata hieman. Tällöin nopeuden z-komponentin täytyy olla positiivinen, sekä energia kiihdytysalueen alussa on sama kuin erotusalueen lopussa. Energiaksi kiihdytysalueen lopussa saadaan:

$$\epsilon_{TOT} = \epsilon_{kinz} + q|\mathbf{E}_{ER}|s + qU_{AR} \quad (3.16)$$

Kiihdytysalueen lopussa olevaa energiaa kuvataan alaindeksillä  $TOT$  (total)<sup>v</sup>. Näin ollen aika kiihdytysalueella ( $t_{AR}$ ) saa muodon:

$$t_{AR} = \left( \sqrt{\epsilon_{TOT}} - \sqrt{q|\mathbf{E}_{ER}|s + \epsilon_{kin0} \cos^2(\theta)} \right) \sqrt{2m} \frac{s_{AR}}{qU_{AR}} \quad (3.17)$$

Massa-analysaattorin viimeisessä osiossa hiukkaset eivät enää kiihdy, vaan lentävät vakionopeudella laitteen päädyssä olevalle MCP-levylle, joka rekisteröi lentoajan. Viimeisen vapaan lentomatkan alueen lentoaika ( $t_{DR}$ ) saadaan yhtälöstä:

$$t_{DR} = s_{DR} \sqrt{\frac{m}{2\epsilon_{TOT}}} \quad (3.18)$$

Yhdistämällä edellä mainitut tekijät voidaan kokonaislentoaika laskea eri alueiden ajan summana. Näin ollen kokonaislentoajaksi  $t_{tof}$  saadaan:

$$t_{tof} = t_{ER} + t_{AR} + t_{DR} \quad (3.19)$$

$$\begin{aligned} t_{tof} = & \left( \sqrt{q|\mathbf{E}_{ER}|s + \epsilon_{kin0} \cos^2(\theta)} \pm \sqrt{\epsilon_{kin0} \cos^2(\theta)} \right) \frac{\sqrt{2m}}{q|\mathbf{E}_{ER}|} \\ & + \left( \sqrt{\epsilon_{TOT}} - \sqrt{q|\mathbf{E}_{ER}|s + \epsilon_{kin0} \cos^2(\theta)} \right) \frac{\sqrt{2m}}{q|\mathbf{E}_{AR}|} \\ & + s_{DR} \sqrt{\frac{m}{2\epsilon_{TOT}}} \end{aligned} \quad (3.20)$$

---

<sup>v</sup> Alaindeksi viittaa kokonaisenergiaan siitä syystä, että ioni ei saa lisää energiaa vapaan lentomatkan alueella.

#### 3.1.4. Pulssitetun ja jatkuvan ionisaation vertailu

Käytettäessä jatkuvaa ionisaatiota, erotusalueella tapahtuu jatkuvasti ionisaatioita ja erotuspulssi lähettää ilmaisimelle kaikki erotusalueella sijaitsevat ionit, jotka ovat syntyneet edellisen pulssin jälkeen. Tämän etuna on hyvä transmissio (suuri määrä kerättyjä ioneja) ja siten statistiikkaa saadaan kerättyä nopeasti. Ongelmana tällä menetelmällä on, että myös taustakohina on suurta, sekä jatkuva ionisaatio vaikeuttaa määrittystä, mistä molekyylistä mikäkin fragmentti on peräisin. Käytettäessä pulssitettua ionisaatioita ja staattista sähkökenttää erotusalueella, ioneja syntyy ainoastaan pulssin aikana, jolloin taustakohina pienenee, sekä on helpompi nähdä mistä molekyylistä mikäkin fragmentti on peräisin. Tällöin ongelmana on kuitenkin elektronisuihkun kaareutuminen ionisaatioalueella, mikä rajoittaa erotusalueella käytettävää jännitettä. Kaareutumisen vuoksi ionisaatioita tapahtuu eri etäisyyksillä erotusalueen ja kiihdytysalueen rajasta (arvo  $s$  vaihtelee), mikäli näyteainetta ei saada syötettyä hyvin kapealle alueelle. Tämä voi olla suuri ongelma yhdessä rajoitetun erotusalueen jännitteen kanssa, sillä kaareutuminen vaatii tarkkaa paikkafokusointia, mutta rajoitettu erotusalueen jännite voi estää paikkafokusointiehdon täyttymisen. Paikkafokusoinnista lisää kappaleessa 3.1.7.

#### 3.1.5. Jatkuva ionisaatio ja pulssitettu erotusalue

Kuten kappaleessa 3.1.4 todettiin, jatkuvalla ionisaatiolla saadaan hyvä transmissio, mutta suuri taustakohina. Tämä on helppo päätellä intuitiivisesti, sillä voidaan ajatella, että elektronisuihku ionisoi jatkuvasti näytettä erotusalueella ja kun sinne kytketään jännite, niin sähkökenttä lähettää kaikki siellä olevat ionit ilmaisinta kohti, minkä vuoksi ioneja saadaan kerättyä suuri määrä. Tämä tuo kuitenkin mukanaan myös ongelmia. Optimaalisessa tilanteessa kaikki ilmaisimelle lähtevät ionit lähtevät samasta pisteestä liikkeelle. Kuitenkin ionien syntyhetken ja erotusalueen pulssin välillä on viive, jonka aikana ionit ehtivät siirtyä eri paikkaan. Tämä heikentää mittausten tarkkuutta. Samoin ongelma korostuu, jos tutkitaan monimutkaisempia molekyyliä, jotka hajoavat eri massaisiksi fragmenteiksi. Molekyylien hajotessa fragmenteiksi vapautuu energiaa, joka päättyy fragmenttien liike-energiaksi. Tyypillisesti tämä energia on joitakin elektronivolteja. Fragmenttien energia ei jakaudu tasan fragmenttien kesken, mikäli fragmentit ovat erimassaisia, vaan kevyempi fragmentti saa suuremman osuuden. Tämä puolestaan tarkoittaa suurempaa nopeutta kevyemmälle fragmentille, josta puolestaan seuraa se, että se ehtii todennäköisemmin pois erotusalueelta, ennen seuraavaa pulssia. Toisaalta tämän seurauksena ioneja lentää myös jatkuvasti kiihdytysalueelle, jonka kautta ne

päätyvät ilmaisimeen tuottaen taustakohinaa spektriin. Edellä mainittua ongelmaa voi karkeasti pyrkiä hahmottamaan keksityn esimerkin perusteella:

Oletetaan, että ionisoidaan  $C_2H_5OH$  molekyyli, jolla ei ole alkunopeutta ja jonka massa on likimain 46 u. Oletetaan myös, että ionisaation seurauksena molekyylistä irtoaa yksi vety ja energiaa vapautuu 2 eV. Tällöin syntyy kaksi fragmenttia, joista vedyn massa ( $m_1$ ) on likimain 1 u ja loppuosan massa ( $m_2$ ) likimain 45 u. Koska alkunopeutta ei ole, niin fragmenttien liikemäärien summaksi saadaan nolla. Liike-energioiden summaksi saadaan 2 eV. Näistä tiedoista voidaan ratkaista fragmenttien nopeudet  $v_1$  (vety) ja  $v_2$  (loppuosan nopeus).

$$m_1 v_1 = -m_2 v_2 \quad (3.21)$$

$$v_2 = -\frac{m_1}{m_2} v_1 \quad (3.22)$$

Tämä voidaan sijoittaa liike-energian yhtälöön:

$$\frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 = \epsilon_{kin} \quad (3.23)$$

Jolloin nopeuden  $v_2$  itseisarvo voidaan ratkaista yhtälöstä:

$$v_2 = \sqrt{\frac{2\epsilon_{kin}}{\left(m_2 + \frac{m_2^2}{m_1}\right)}} \quad (3.24)$$

Nopeus  $v_1$  voidaan ratkaista vastaavalla tavalla. Sijoittamalla lukuarvot yhtälöihin saadaan nopeudet:

$$v_1 \approx 19000 \frac{m}{s}$$

$$v_2 \approx 430 \frac{m}{s}$$

Kokonaiskuvan saamiseksi näitä arvoja voidaan verrata pulssien taajuuteen. Tyypillisesti ionisaatioalueen kenttää pulssitetaan muutaman tuhannen hertsin taajuudella. Jos esimerkiksi käytetään taajuutta 2000 Hz, niin pulssien väli on vastaavasti  $\frac{1}{2000}$  s, jolloin fragmenttien maksimilentomatkaa pulssien välillä voidaan arvioida yksinkertaisesti kertomalla fragmenttien nopeus pulssien välisellä ajalla. Voidaan huomata, että esimerkin tilanteessa painavampi fragmenteista ehtii tuossa ajassa liikkua noin 20 senttimetriä, kun puolestaan kevyempi noin 10 metriä. Lämpöliikkeen aiheuttamaa molekyylien liikettä voidaan myös arvioida samalla periaatteella.

Ideaalikaasun molekyylien keskinopeus voidaan laskea yhtälöstä:

$$v_k = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

Missä  $k$  on Boltzmannin vakio,  $T$  on lämpötila ja  $m$  on massa. Sijoittamalla yhtälöön etanolin massa  $m \approx 46 u$  ja huoneen lämpötila  $T \approx 293 K$ , saadaan tulos  $v_k \approx 370 \frac{m}{s}$ . Tällä nopeudella etanolimolekyylin maksimilentomatka pulssien välillä on noin 18 cm.

Tämän kappaleen alussa todettiin, että optimaalisessa tilanteessa kaikki ionit lähtevät samasta pisteestä liikkeelle, mutta edellisen esimerkkilaskun perusteella voidaan hyvin selkeästi nähdä, että ionit ehtivät liikkua pulssien välissä hyvin suuria matkoja verrattuna ionisaatioalueeseen. Tämän lisäksi keveämpiä fragmentteja karkaa ionisaatioalueelta enemmän kuin raskaampia. Samasta prosessista peräisin olevien fragmenttien karkaamissuhde on loogisesti ajatellen sama kuin fragmenttien nopeuksien suhde, joka puolestaan on yhtälön 3.22 mukaan sama kuin niiden massojen suhde. Edellä mainittuun ongelmaan voidaan puuttua pitämällä erotusalueella pulssien välissä vastakkaismerkkistä kenttää, joka poistaa pulssien välissä syntyneitä ioneja erotusalueelta. Näin detektorille pitäisi päästä vain pulssien aikana syntyneitä ioneja. Tämän lisäksi vastakkaismerkkinen kenttä estää ioneja kulkeutumasta detektoria kohti pulssien välille vähentäen tällä tavoin taustakohinaa.

Edellä mainittujen ongelmien lisäksi erotusalueen pulssi aiheuttaa tässä työssä käytetyllä laitteistolla häiriön ilmaisimeen, jonka kesto on suuruusluokkaa 2000ns. Tämä tuottaa ongelmia, sillä vedyn lentoaika erotusalueelta ilmaisimelle on tyypillisesti tätä pienempi, joten käyttämällä pulssitettua erotusaluetta, vetyioneja ei ole mahdollista havaita. Tämä on ongelma, sillä esimerkiksi tämän työn yhteydessä tehty veden koinvidenssimittaus ei olisi ollut mahdollista käyttämällä pulssitettua erotusalueen kenttää.

### 3.1.6. Staattinen ionisaatioalueen kenttä ja pulssitettu ionisaatiolähde

Kuten edellisessä kappaleessa todettiin, erotusalueen pulssittaminen tuo useita ongelmia spektrometrin käytölle. Voidaankin helposti päätellä, että useat edellä mainituista ongelmista ratkeavat, jos käytetään staattista kenttää erotusalueella ja lentoajan mittaus aloitetaan ionisaatiopulsseista. Ionisaatioalueen kenttä ei vaikuta neutraaleihin atomeihin tai molekyyliin, mutta jos ne ionisoidaan, ne alkavat tuntea sähkökentän voiman ja aloittavat lennon ilmaisinta kohti.

Tällöin ionien liikkeestä pulssien välillä päästään kokonaan eroon, jolloin mittausten tarkkuus paranee. Tämä myös helpottaa ioni-ioni –koincidenssimittauksia, joissa mitataan kahden ionin lähes saman aikaisia osumia ilmaisimelle. Tästä lisää kappaleessa 6.2.

Tämä ratkaisu ei kuitenkaan ole täysin ongelmaton käytännössä, vaikka se ratkaiseekin useita pulssitettua erotusalueen liittyvistä ongelmista. Tämän ratkaisun ongelmat kuitenkin liittyvät enemmänkin ionisaatiopulssien käyttäytymiseen ja niiden tuottamiseen. Käytettäessä pulssitettua elektronisuihkua ongelmaksi muodostuu elektronisuihkun käyttäytyminen. Tämä johtuu lähinnä kahdesta syystä: laadukasta pulssimuotoista elektronisuihkua on vaikea tuottaa, sekä erotusalueen kenttä vaikuttaa myös elektronisuihkuun, jonka vuoksi erotusalueen jännitettä täytyy laskea optimaalisesta. Spektrometrin massa-analysaattorille optimaalisella erotusalueen jännitteellä elektronisuihku kaartaa niin voimakkaasti, että se voi aiheuttaa ongelmia.

### 3.1.7. Paikkafokusointiehto

Yhtälöstä 3.20 voidaan huomata, että lentoajan yhtälössä on termi  $s$ , joka kuvaa ionin paikkaa, jossa ioni syntyy. Tarkemmin sanottuna se tarkoittaa ionin syntypaikan  $z$ -koordinaattia (massa-analysaattorin suuntainen akseli), joka on mitattu erotusalueen ja kiihdytysalueen rajalta. Käytännön mittauksissa ionien syntypaikka ei ole pistemäinen, joten eri ionien välillä termi  $s$  vaihtelee, mikä aiheuttaa saman massaisten ionien välillä vaihtelua lentoaikaan, mikä puolestaan heikentää resoluutiota. Tähän ongelmaan voidaan vastata paikkafokusoinnilla. On helppo huomata, että mikäli ionisaatio tapahtuu lähellä kiihdytysaluetta, jolloin  $s$ :n arvo on pieni, niin tällöin ioni saa vain vähän energiaa erotusalueelta, mutta toisaalta viettää siellä vain vähän aikaa. Tällainen ioni siis saapuu aikaisemmin ja pienemmällä energialla (nopeudella) kiihdytysalueelle kuin kauempana kiihdytysaluetta syntynyt ioni. Ero energiassa säilyy läpi massa-analysaattorin ja on helppo intuitiivisesti havaita, että mikäli kaksi ionia lähtee hieman eri etäisyydeltä, mutta jälkimmäiselle annetaan hieman suurempi nopeus, niin jälkimmäinen saavuttaa ensimmäisen ionin jollain etäisyydellä. Tähän perustuu massa-analysaattorin paikkafokusointi. Se pyritään mitoittamaan niin fyysisten mittojen kuin jännitteidenkin osalta siten, että erotusalueen eri kohdissa syntyneet ionit saapuvat samaan aikaan ilmaisimelle. Paikkafokusoinnin periaate on esitelty ensimmäisen kerran vuonna 1955 Wiley & McLarenin dokumentissa [16]. Tässä työssä käytetyn laitteiston osalta asiaa

on käsitelty Eetu Pelimannin Pro Gradu –työssä [8] ja siinä oli päästy tulokseen, että massa-analysaattorin osalta paikkafokusointiehto<sup>vi</sup> täyttyy, kun:

$$\frac{U_{AR}}{U_{ER}} = 9.85 \quad (3.25)$$

### 3.2. Elektronitykin käyttö ionisaatiolähteenä

Spektrometriin oleellisena kuuluu ionisaatiolähde. Työssä käytetyssä laitteistossa ionisaatiolähteenä voidaan käyttää esimerkiksi elektronitykkiä, UV-lamppua tai ionitykkiä. Tässä pro gradu – tutkielmassa keskitytään elektronitykillä tuotettuun ionisaatioon, jolla myös työn kokeellinen osuus suoritettiin. Työssä käytetty elektronitykki on SPECS GmbH:n valmistama ja mallimerkiltään EQ 22 [18]. Kyseisessä tykissä elektronin maksimienergiaksi voidaan asettaa 5000 eV.

Tämän työn ensimmäinen tavoite oli muuttaa jatkuva elektronisuihku pulssimuotoiseksi. Jotta voidaan ymmärtää pulssituksen vaikutusta elektronisuihkuun, on syytä tutustua, kuinka elektronisuihku muodostuu elektronitykissä ja kuinka sitä voidaan ohjata.

#### 3.2.1. Elektronien tuotanto

Elektronit tuotetaan tässä työssä käytetyssä tykissä termisen emission avulla. Filamenttina toimii ohut volframilanka. Olosuhteet termiselle emissiolle luodaan sähkövirran avulla, jolla filamentti kuumennetaan riittävän kuumaksi, jotta siitä alkaa irrota elektroneja. Filamentti on asetettu kiihdytysjännitettä vastaavaan negatiiviseen potentiaaliin, jolloin siitä irtoavat elektronit saavat kiihdytysjännitettä vastaavan energian siirtyessään maapotentiaaliin [19], [20].

#### 3.2.2. Elektronisuihkun intensiteetti ja fokusointi

Filamentti on sijoitettu niin sanotun wehnelt-kupin sisään (Kuva 4: numero 5). Tämä on käytännössä metallinen kuppi, jonka etuosassa on pieni reikä. Filamentti (Kuva 4: numero 6), jonka muoto tässä tapauksessa muistuttaa v-kirjainta, on asetettu wehnelt-kuppiin siten, että filamentin kärki tulee

---

<sup>vi</sup> Tässä esitetty arvo (9,85) on arvo, joka täyttyi sen hetkellä kokoonpanolla. Tässä työssä spektrometrin mitat ovat hieman erilaiset, joten tämän työn yhteydessä arvo on myös hieman eri. Tätä kyseistä arvoa käytettiin kappaleen 6.4 mallinnuksen testauksessa, jossa myös spektrometrin mittasuhteet valittiin samoiksi kuin E. Pelimannin pro gradu – työssä.

kupissa olevan reiän kohdalle jääden kuitenkin hieman kupin sisäpuolelle. Wehnelt-kupin potentiaaliksi asetetaan kiihdytysjännite, johon lisätään wehnelt-jännite, joka on myös negatiivinen. Tämä aiheuttaa sen, että kun wehnelt-jännite on riittävän suuri, filamentista irtoavat elektronit palaavat takaisin filamenttiin, eikä tykki tuota elektroneja ulkopuolelle. Wehnelt-kupin jälkeen tulee maapotentiaalissa oleva putki. Kun wehnelt-jännitettä lasketaan riittävästi, alkaa filamentin kärjestä irtoavat elektronit tuntemaan maapotentiaalin vaikutuksen ja poistuvat wehnelt-kupin pohjassa olevasta reiästä ja kiihtyvät kiihdytysjännitteen määrittämään energiaan siirtyessään maapotentiaalissa olevaan tilaan (Kuva 4: numero 3). Wehnelt-jännitteellä voidaan siis kontrolloida elektronitykistä tulevaa emissiovirtaa. Tämän lisäksi Wehnelt-jännitteellä vaikuttaa olevan Comsol-simulaatioiden [21] perusteella myös vaikutusta elektronisuihkun hajontaan. Kun emissiovirta pidetään pienenä, elektronit poistuvat wehnelt-kupista hyvin kapeana suihkuna, jolloin elektronisuihkun varsinainen fokusointi onnistuu paremmin. Wehnelt-jännitettä pienennettäessä, elektronit alkavat virrata kupin reiästä laajemmalla alueella ja niiden hajonta kasvaa, jolloin myös varsinainen fokusointi käy haastavammaksi. Tämän merkitystä pelkkien simulaatioiden perusteella on kuitenkin vaikea arvioida, sillä pienetkin muutokset elektronitykin mittasuhteissa muuttavat radikaalisti elektronisuihkun muotoa. [20] Koska kyseinen elektronitykki on kaupallinen tuote, ei simulaatioita luodessa ole ollut täydellisiä piirustuksia käytössä, eikä tarkkojen mittojen ottaminen ole ollut mahdollista kaikkien komponenttien osalta, joten simulaatiota ei voi pitää täysin tarkkana kuvauksena. Tässä tapauksessa simulaatio luotiin lähinnä hahmottamaan toimintaperiaatetta.

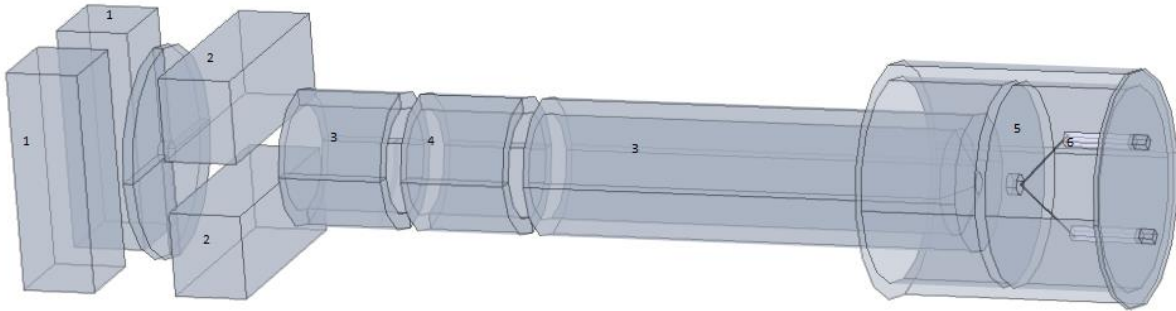
Simulaatioista voidaan kuitenkin todeta, että kiihdytysjännitteen potentiaalissa oleva filamentti yhdistettynä wehnelt-kuppiin, jonka potentiaali on kiihdytysjännitteen ja wehnelt-jännitteen summa, tuottaa jo yksinään kohtuullisesti fokusoidun elektronisuihkun. Suihku ei kuitenkaan ole riittävän hyvin fokusoitunut, vaan tarvitaan vielä erillinen fokusointielementti (Kuva 4: numero 4).

Elektronisuihkun varsinainen fokusointi suoritetaan erillisellä fokusointielementillä, joka on käytännössä 10 mm pitkä ja halkaisijaltaan 13 mm metallinen putki, joka on asetettu negatiiviseen potentiaaliin. Tämä luo elektronien reitille elektrostaattisen linssin, joka fokusoi elektroneja. Linssin jännitettä voidaan muuttaa, mutta tyypillisesti se on 0.6-0.8 kertainen kiihdytysjännitteeseen verrattuna. Tämä elementti kokoaa elektronisuihkun keskilinjalta poikenneet elektronit takaisin keskilinjalle muodostaen polttopisteen tietylle etäisyydelle tykistä. Etäisyyttä voidaan säätää fokusointijännitteen avulla.

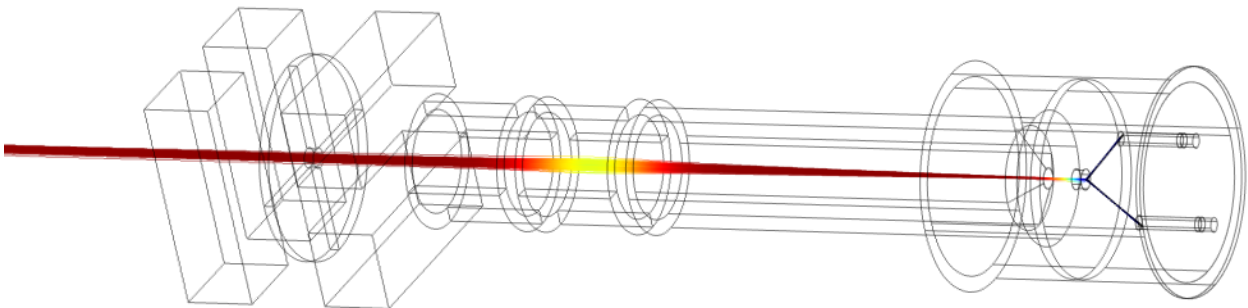
Elektronisuihkun suuntaus suoritetaan kahdella erillisellä suuntauselementillä (Kuva 4: Numerot 1 ja 2), joista toinen vastaa elektronisuihkun suuntauksesta x-akselin suuntaan ja toinen y-akselin



suuntaan. Elektronien lentosuunta on z-akselin suuntainen. Käytännössä nämä suuntauselementit koostuvat kahdesta metallisesta suorakulmaisesta särmiöstä, joiden välistä elektronisuihku kulkee. Toinen särmiöistä on koko ajan maapotentiaalissa ja toisen potentiaali on säädettävissä -650 voltista 650 volttiin 0.3 voltin tarkkuudella.



Kuva 4. Elektronitykin sisärakenne. Kuvaan on numeroitu tärkeimmät elementit: 1: x-akselin suuntaus. 2: y-akselin suuntaus. 3: Maapotentiaalissa olevat elementit. 4: Fokusoiva elementti. 5: Wehnelt-kuppi. 6: Filamentti.



Kuva 5. Tykin toimintaperiaatteen havainnollistaminen. Tässä on simuloitu elektronien lentorataa sellaisilla tykin asetuksilla, joilla elektronit saavat 4000 eV:n energian. Elektronien lentoradat on merkitty värikoodilla, jossa eri värit kertovat elektronien energiasta. Sininen väri kertoo alle 2000 eV:n energiasta, keltainen noin 2000-3000 eV:n energiasta ja punainen yli 3000 eV:n energiasta. Voidaan huomata, että elektronit lähtevät filamentista suhteellisen fokusoituna suihkuna. Saapuessaan fokusointielementin vaikutuspiiriin, ne hidastuvat hetkeksi ja suihku fokusoituu lisää ja elektronit kiihtyvät uudestaan täyteen energiaansa saapuessaan maapotentiaalisen vaikutukseen.

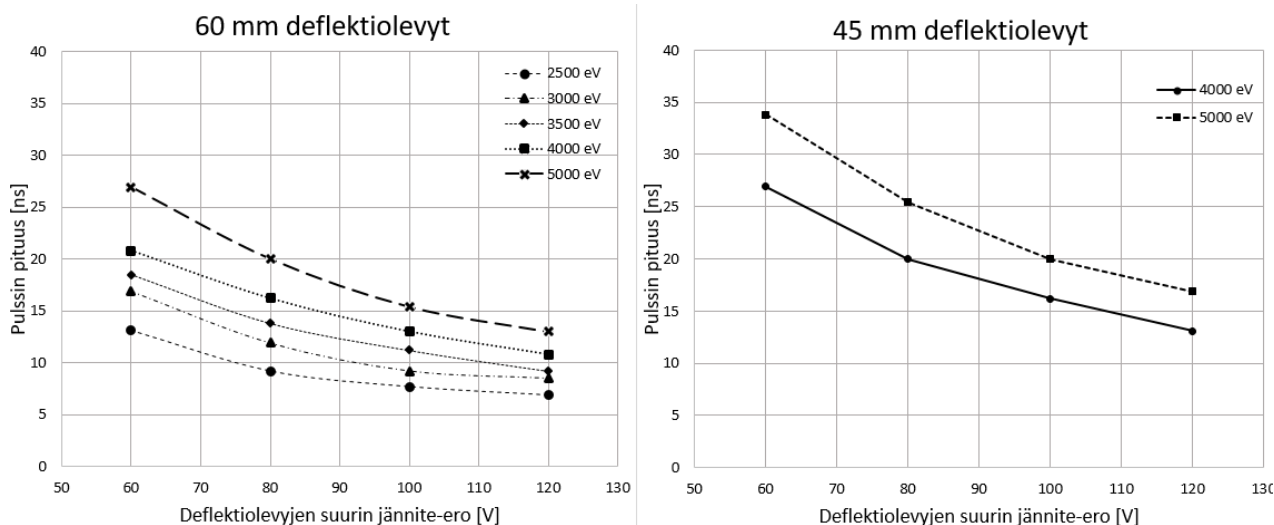
### 3.2.3. Elektronisuihkun pulssittaminen

Yhtenä tämän pro gradu –tutkielman tärkeimmistä tavoitteista oli vertailla pulssitettua ionisaatiota jatkuvaan ionisaatioon. Työssä käytetty elektronitykki Specs EQ-22 [20] kykenee tuottamaan pelkästään jatkuvaa elektronisuihkua, joten pulssitetun ionisaation tuottaminen vaatii erillisen laitteen, jolla elektronisuihkua voidaan pulssittaa halutulla tavalla. Käytännössä tämä toteutettiin siten, että elektronisuihku ohjattiin kahden sähköisesti varatun levyn läpi, joista toinen on jatkuvassa positiivisessa potentiaalissa ja toisen levyn potentiaalia pulssitetaan myös positiivisella potentiaalilla siten, että levyn potentiaali nostetaan nopeasti suuremmaksi kuin vakiopotentiaalissa oleva levy. Ideaalitilanteessa elektronisuihku kaartaa positiivisessa vakiopotentiaalissa olevaa levyä kohti, kunnes toisen levyn nouseva potentiaali alkaa kääntää suihkua itseään kohti. Tällä tavoin toteutettuna elektronisuihkun suuntaa saadaan muutettua ajan funktiona ja elektronisuihku pyyhkäisee tietyn kulman yli ja käyttää tähän pyyhkäisyyn aikaa pulssin nousuajan verran. Elektronisuihkun reitille on asetettu metallinen levy, jossa on pieni rako, jolloin elektronit pääsevät etenemään vain silloin kun elektronisuihku on suunnattuna rakoja kohti. Tällaisella toimintaperiaatteella sekä työssä käytetyillä laitteilla oli mahdollista luoda muutaman nanosekunnin pulsseja käyttämällä noin 100 ns:n pulssin nousuaikaa. Vaihtoehtoinen toteutus tälle on asettaa vakiopotentiaalissa oleva levy negatiiviseen potentiaaliin ja pulssittaa toista levyä negatiivisella jännitteellä. Tämä tuottaa muuten vastaavan ilmiön, mutta levyjen tuottama linssi-ilmiö on päinvastainen.

#### 4. Pulssituslaitteen suunnittelu ja rakentaminen.

Laitteen suunnittelu aloitettiin pyrkimällä määrittelemään tavoitteet ja reunaehdot, jotka sen tulisi täyttää mahdollisimman hyvin. Tämä tuotti jossain määrin vaikeuksia suunnittelun kannalta, sillä vastaavalla toimintaperiaatteella toimivista pulssituslaitteista ei löytynyt esimerkkejä, joten oli hyvin vaikea tietää mihin asioihin täytyy kiinnittää huomiota ja mitkä ovat realistisia toteuttaa. Tämän vuoksi reunaehdot ja tavoitteet jouduttiin määrittelemään suhteellisen löysästi. Ensimmäisenä reunaehtona oli, että laitteen täytyy pystyä tuottamaan lyhyitä elektronipulsseja, maksimissaan kymmeniä nanosekunteja. Tämä täytyi onnistua suhteellisen alhaisella deflektiolevyjen potentiaalilla. Laite pyrittiin suunnittelemaan siten, että maksimijännite olisi alle 250 V. Tämän rajauksen avulla pyrittiin pienentämään oikosulkujen mahdollisuutta, sekä vähentämään indusoituja virtoja laitteen sisällä. On kuitenkin huomattava, että tämä rajausta oli myöhempien analyysien perusteella todennäköisesti tarpeettoman tiukka ja todennäköisesti pulssituslaitteesta voitaisiin tehdä kompaktimpi käyttämällä suurempia jännitteitä ja lyhyempiä deflektiolevyjä. Tämän lisäksi pulssituslaitteen tulisi olla mahdollisimman lyhyt, jotta laitteen sisälle mahdollisesti vuotava magneettikenttä häiritsisi mahdollisimman vähän elektronisuihkua, sekä elektronisuihku pysyisi mahdollisimman fokusoituna. On huomattavaa, että pulssin pituuteen vaikuttaa oleellisesti kuinka paljon elektronisuihkua pystytään kääntämään ja kuinka nopeasti kääntö tapahtuu. Työssä käytetyillä laitteilla elektronisuihkun kääntöaika on vakio, sillä se riippuu pulssitetun deflektiolevyn potentiaalinnousunopeudesta, mikä puolestaan riippuu käytetystä jännitelähteestä (DEI PVX-4450 [22]). Se pystyy nostamaan jännitteen noin 100 nanosekunnin aikana. Aikaa voidaan tarvittaessa pidentää lisäämällä vastus jännitelähteen ja pulssitetun levyn väliin. Tätä ei kuitenkaan kokeiltu käytännössä. Kääntöajalla tarkoitetaan tässä yhteydessä sitä aikaa, mikä elektronisuihkulla kestää kääntyä lähtötilanteesta ääriasentoon. Koska aika on vakio, niin kääntönopeus/kulmanopeus riippuu lähtötilanteen ja ääriasennon välisestä elektronisuihkun (kulma)erosta. Tämä kulmaero puolestaan riippuu deflektiolevyjen muodosta ja niissä käytettävistä jännitteistä. Mitä suurempi jännite levyissä on sitä enemmän se vaikuttaa elektronisuihkuun, joten suurempi jännite aiheuttaa suuremman kaareutumisen. Toisaalta voidaan päätellä, että mitä pitempään elektronit ovat levyjen välissä, sitä kauemmin sähkökenttä ehtii vaikuttaa niihin ja sitä suurempi on kokonaisvaikutus. Tästä voidaan tehdä helposti päätelmä, että levyjen pidentäminen kasvattaa niiden vaikutusta elektronisuihkuun. Samoin käy, jos elektronien energiaa pienennetään, jolloin niiden nopeus laskee ja ne viettävät pidemmän aikaa levyjen välissä.

Yksinkertaisten kappaleiden tuottama sähkökenttä voidaan usein ratkaista analyttisesti, mutta monimutkaisemmille kappaleille sähkökenttä joudutaan laskemaan numeerisesti. Näin oli myös pulssituslaitteen kohdalla. Sähkökenttää ja sen aiheuttamaa elektronisuihkun kaareutumista mallinnettiin Comsol-tietokoneohjelmistolla [21]. Simulaatioita ajettiin useilla erilaisilla geometrioilla. Ongelmaksi tuli usein, että käytössä olevilla deflektiolevyjen jännitteillä, elektronisuihku kaareutui liian vähän, jolloin pulssin pituus kasvoi liian pitkäksi. Tätä pyrittiin kompensoimaan pidentämällä deflektiolevyjen pituutta, mikä puolestaan johti siihen, että elektronisuihku osui helposti deflektiolevyihin. Tämä puolestaan oletettiin ongelmalliseksi, sillä se oletettavasti aiheuttaisi sironneita elektroneja, jotka voivat häiritä mittauksia. Yhtenä ratkaisuna asiaan kokeiltiin deflektiolevyjen asettamista pieneen kulmaan toisiinsa nähden siten, että levyjen väli kasvaa elektronien kulkusuuntaan kohti. Tällöin kaartavat elektronit eivät törmäisi niin helposti levyihin. Tila oli kuitenkin suhteellisen rajoittunut sivusuunnassa, joten kulmaa ei saanut riittävän suureksi, sekä levyjen väliin muodostuvan epähomogeenisen sähkökentän muoto aiheutti huolta. Tämän vuoksi kokeiltiin puolikaaren muotoisia deflektiolevyjä. Nämä muodostivat simulaation perusteella jopa hieman ennako-odotuksia tasaisemman sähkökentän levyjen väliin, joten tämän muotoisia deflektiolevyjä päädyttiin käyttämään. Nämä saatiin myös sijoitettua hyvin lähelle putkenmuotoisen tilan seiniä, jolloin elektronisuihkulle jäi riittävästi tilaa kaareutua. Edellä kuvatun mallisilla deflektiolevyillä simuloitiin elektronisuihkun käyttäytymistä, sekä määritettiin pulssin pituus eri deflektiolevyjen jännitteillä ja eri elektronin kineettisillä energioilla (Kuva 6).



Kuva 6. Tässä koosteena simuloituja pulssin pituuksia kahdella eri deflektiolevyjen pituuden arvolla, joista molempia simuloitiin erilaisilla elektronin energioilla ja erilaisilla deflektiolevyjen jännitteillä. Vaaka-askelilla oleva suurin jännite-ero kertoo suoraan staattisen deflektiolevyn jännitteen. Näissä simulaatioissa käytettiin 100 ns:n pulssin nousunopeutta ja pulssitetun deflektiolevyn jännite oli alussa 0 voltia ja lopussa kaksi kertaa staattisen levyn jännite. Voidaan huomata, että 45 mm deflektiolevyt tuottavat etenkin pienillä deflektiolevyjen jännitteillä ja suurella elektronin energialla liian pitkiä ionisaatiopulsseja. Lyhyet levyt voisivat olla käyttökelpoiset matalammilla elektronin energioilla tai jos deflektiolevyjen jännitettä nostettaisiin korkeammalle. Simulaatioissa käytettiin vakiomittaista 195 mm:n pituista pulssituslaitetta, jonka deflektiolevyt olivat asetettu pulssittimen takapäähän. Käytetyn raon koko oli 0,6 mm ja rakolevy oli asetettu 10 mm etäisyydelle pulssittimen etupäästä. Deflektiolevyjen ja raon etäisyydeksi tuli näin ollen 125 mm käytettäessä 60 mm:n deflektiolevyjä ja 140 mm käytettäessä 45 mm:n deflektiolevyjä.

#### 4.1. Deflektiolevyjen pituuden merkitys

Kuten aikaisemmassa kappaleessa todettiin, laitteen suunnittelussa lähtökohtana oli jännitteiden pitäminen alhaisena, jotta induktio ei tuottaisi ongelmia. Alhaista jännitettä pyrittiin kompensoimaan pidemmällä deflektiolevyillä. Myöhempien analyysien perusteella tämä kuitenkin vaikuttaa virheelliseltä tavalta lähestyä ongelmaa. Tämän lähestymistavan ongelmaa voidaan havainnollistaa kondensaattoreista tutun matematiikan avulla [1], [2]:

Kondensaattorin varausta voidaan kuvata yhtälöllä:

$$q = CU \quad (4.1)$$

Missä  $q$  on varaus,  $C$  on kapasitanssi ja  $U$  on jännite. Toisaalta kapasitanssia voidaan kuvata myös yhtälöllä:

$$C = \frac{A}{d} \quad (4.2)$$

Missä  $A$  on kondensaattorin pinta-ala ja  $d$  on kondensaattorin levyjen välinen etäisyys. Yhdistämällä edelliset yhtälöt, kondensaattorin varausta voidaan kuvata yhtälöllä:

$$q = \frac{AU}{d} \quad (4.3)$$

Voidaan havaita, että esimerkiksi puolittamalla kondensaattorin pinta-ala ja kaksinkertaistamalla jännite, kondensaattorin varaus pysyy samana, mikäli levyjen etäisyys pidetään vakiona. Tämä on analoginen tilanne deflektiolevyjen yhteydessä. Niihin siirtyvää varausta voidaan kuvata niiden pinta-alan ja jännitteen avulla. Levyjen välisen etäisyyden voidaan olettaa pysyvän vakiona, koska tässä tilanteessa geometriaa ei muutettu muilta osin kuin deflektiolevyjen pituuden osalta.

Toisaalta on huomattava, että induktio on seurausta magneettivuon tiheyden muutoksesta:

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (4.4)$$

Magneettikenttä riippuu puolestaan virrasta  $\mathbf{I}$ , ja suoran johtimen ympärillä magneettikenttää voidaan kuvata yhtälöllä:

$$\frac{\mathbf{B}}{\mu_0} = \frac{\mathbf{I}}{2\pi r} \quad (4.5)$$

Edellinen yhtälö kuvaa magneettikenttää  $(\mathbf{B}/\mu_0)$  johtimen ympärillä etäisyydellä  $r$ . Tästä voidaan helposti havaita, että mikäli virta muuttuu ajan funktiona, niin myös magneettivuon tiheys muuttuu ajan funktiona, ja yhtälö voidaan kirjoittaa tässä tapauksessa muotoon:

$$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = \frac{\mu_0}{2\pi r} \frac{\partial \mathbf{I}}{\partial t} \quad (4.6)$$

Tässä yhteydessä on oleellista, että virta tuotetaan pulssigeneraattorin avulla, joka nostaa pulssitetun deflektiolevyn jännitteen maksimiarvoonsa vakioajassa.

Sähkövirran suuruus  $|I|$  kuvaa puolestaan varauksenkuljettajien määrää aikayksikköä kohti:

$$|I| = \frac{q}{t} \quad (4.7)$$

On huomattava, että tässä tilanteessa deflektiolevyjen jännitteen nousunopeus nolasta maksimiarvoon on vakio. Voidaan havaita yhtälön 4.3 perusteella, että pulssitettuun deflektiolevyyn kulkeva virta on riippuvainen jännitteen ja deflektiolevyn pituuden<sup>vii</sup> tulosta. Tästä puolestaan seuraa, että jännitteen pienentäminen ei vähennä induktiosta aiheutuvia ongelmia, mikäli jännitteen alhaisuutta joudutaan kompensoimaan pidentämällä deflektiolevyjä samassa suhteessa. Tämä voidaan myös intuitiivisesti ymmärtää siten, että pinta-alaltaan pienempään deflektiolevyyn ei tarvitse virrata yhtä paljon elektroneja tiettyyn potentiaaliin päästäkseen ja toisaalta potentiaalinen muutos on suoraan verrannollinen deflektiolevyjen elektronien määrän muutokseen. Nämä tiedot yhdistämällä voidaan havaita, että samalla määrällä elektroneja lyhyempi levy nousee korkeampaan potentiaaliin kuin pitempi levy.

Edellä mainitun lisäksi on kuitenkin huomioitava, että myös johtimet aiheuttavat oman sähkökentän, joka voi häiritä elektronien rataa. Kasvattamalla deflektiolevyjen jännitettä, myös johtimien jännite kasvaa ja näin ollen suuremmilla jännitteillä johtimien muodostama sähkökenttä on suurempi kuin pienillä jännitteillä. Tätä ongelmaa voidaan pyrkiä rajoittamaan asettamalla johtimet mahdollisimman kauas elektronisuihkun lentoradalta ja ympäröimällä johtimet maadoitetulla metallikuorella.

## 4.2. Tyhjiökäyttöön soveltuvat materiaalit

Tyhjiökäyttö asettaa erityisiä vaatimuksia materiaalivalinnoille. Osalla materiaaleista on niin suuri höyrynpaine, että se häiritsee tyhjiön muodostumista. Esimerkiksi suurin osa muoveista on tällaisia ja alhaisessa paineessa niistä irtoaa niin paljon kaasuja, että se vaikeuttaa tai tekee jopa mahdottomaksi saada aikaan riittävän hyvä tyhjiö. Irtoavat kaasut voivat olla esimerkiksi ilmanpaineessa materiaaliin ”imeytynyttä” ilmaa tai vettä. Ne voivat olla myös peräisin itse materiaalista, jonka molekyylejä alkaa irrota huomattavia määriä riittävän alhaisessa paineessa. Tämä koskee myös osaa metalleista ja esimerkiksi sinkki ja kadmium kulkeutuvat tyhjiössä oleviin katodeihin ”myrkyttäen” ne. On huomattavaa, että useat metalliseokset sisältävät sinkkiä. Esimerkiksi messinki on valmistettu kuparista ja sinkistä, minkä vuoksi sitä ei tule käyttää tyhjiössä. Samoin sinkkiä käytetään usein teräksen pinnoitukseen parantamaan korroosiokestävyyttä ja näin

---

<sup>vii</sup> Tässä on oletuksena, että deflektiolevyn leveys pidetään vakiona, jolloin pituus on suoraan verrannollinen pinta-alaan.

ollen suuri osa rautakauppojen pulteista ja muttereista on sinkittyjä, eivätkä siten sovellu sellaisenaan tyhjiökäyttöön. [23]

On myös huomattavaa, että useat tietyn metallin nimellä kulkevat materiaalit ovat todellisuudessa useasta metallista koostuvia metalliseoksia, minkä vuoksi on tärkeää tutustua tarkemmin metalliseosten nimeämiskäytäntöihin ennen niiden käyttöä. Esimerkiksi kaupallisesti myytävien alumiinien perässä on usein nelinumeroinen numeroyhdistelmä. Näistä ensimmäinen numero ilmaisee pääasiallisen seosmetallin. Esimerkiksi alumiiniseos, jossa pääasiallisena seosmetallina on kupari, ilmoitetaan koodilla 2xxx, jossa x-kirjainten paikalle tulevat tarkemmat tunnuksat kyseisestä metalliseoksesta. Kolmesta viimeisestä numerosta ei voi päätellä seoksen sisältämiä muita aineita, vaan niiden selvittämisessä on turvauduttava taulukoihin. [24] Alumiinin tapauksessa tärkeintä on huomata, että 7xxx-sarja tarkoittaa alumiini-sinkki –seosta, minkä vuoksi tämän sarjan alumiineja ei tule käyttää tyhjiössä [23]. Muilla metalleilla seosten nimeäminen voi poiketa huomattavasti edellä mainitusta. Myös nimeämisstandardeja on useita, joten on tärkeää tutkia saatavilla olevan materiaalin tiedot ennen tyhjiöön asentamista. On myös huomattava, että materiaalivalinnat riippuvat myös tavoiteltavan tyhjiön tasosta. Käytetyssä laitteistossa tavoitetasona on saavuttaa hyvä suurtyhjiö ( $10^{-6} \text{ mbar} - 10^{-9} \text{ mbar}$ ), jolloin materiaalien valinnassa ei tarvitse olla aivan yhtä tarkkana kuin esimerkiksi ultratyhjiötä ( $10^{-9} \text{ mbar} - 10^{-12} \text{ mbar}$ ) muodostettaessa [25].

Tämän työn yhteydessä sopivia materiaaleja tyhjiökäyttöön ovat esimerkiksi:

Materiaali	Huomiot
Ruostumaton teräs	
Alumiini	Ei 7000-sarja, myös pinnoitteeseen kiinnitettävä huomiota.
Kupari	Seokseen kiinnitettävä huomiota, osa sisältää sinkkiä
Teflon / PTFE	
Kapton	

Edellä mainituista esimerkiksi teflonia suositellaan välttämään ultratyhjiökäytössä ja korvaamaan se keraamisilla materiaaleilla [26]. Tämän työn yhteydessä päädyttiin kuitenkin käyttämään teflonia, sillä tyhjiön laatuvaatimus ei ole ultratyhjiön tasolla ja teflonia on huomattavasti helpompi muokata kuin keraamisia materiaaleja.



### 4.3. Pulssituslaitteen rakentaminen

Pulssituslaite rakennettiin lähes kokonaan käsityönä. Tämä oli jossain määrin haastavaa, sillä tyhjiöolosuhteiden vuoksi käytettävien materiaalien valikoima oli rajallinen. Samoin osien valmistaminen käsityönä riittävällä tarkkuudella oli haastavaa etenkin materiaalivalikoiman ollessa rajattu. Rakentamisessa käytettiin pääasiassa yleisesti saatavilla olevia materiaaleja, jotka sopivat tyhjiökäyttöön: alumiiniputkea, alumiinitankoa, kuparilevyä sekä ohutta teräslevyä. Tämän lisäksi rakentamisessa tarvittiin sähköä johtamatonta materiaalia, joka sopii tyhjiöön. Tähän tarkoitukseen valittiin 1 mm paksu teflon-levy. Osien kiinnityksessä toisiinsa käytettiin pieniä teräsruuveja sekä kapton-teippiä. Johtoina käytettiin tyhjiökäyttöön tarkoitettua kaptonilla pinnoitettuja johtimia. Alumiiniosat hiottiin mahdollisen pinnoitteen poistamiseksi. Laitteen rakentamisen pohjana käytettiin 35 mm halkaisijaltaan olevaa alumiiniputkea (6000-sarjan alumiini), jonka seinämävahvuus on noin 1,5 mm joka muotoiltiin sopivan mittaiseksi ja siihen porattiin reiät johtimia varten. Puolikaaren muotoiset deflektiolevyt tehtiin myös alumiiniputkesta halkaisemalla se kahteen osaan. Tämän putken halkaisija oli 25 mm ja seinämäpaksuus 1,5 mm. Deflektiolevyihin kiinnitettiin johtimet ja ne sovitettiin runkoputken sisään käyttämällä laser-leikattuja teflon-sovitteita. Putken päähän tehtiin sovite kuparilevyjen avulla, johon kiinnitettiin alumiininen putki, jonka päähän asetettiin kuparisovitteiden avulla kaksi teräksestä valmistettua rakolevyä.

### 4.4. Pulssien tuottaminen

Elektronisuihku ammutaan kahden deflektiolevyn välistä. Levyä 1 pidetään jatkuvasti vakio potentiaalissa, yleensä positiivisessa. Tämä saa aikaan sähkökentän elektronien lentoradalle, jolloin ne alkavat kaareutua positiivisen potentiaalin omaavaa levyä kohti. Nyt levyyn 2 voidaan kytkeä jännite, joka on noin kaksinkertainen levyyn yksi verrattuna. Tämä saa aikaan elektronisuihkun kaareutumisen vastakkaiseen suuntaan. Koska jännitteen nousunopeus ei ole ääretön, vaan jännitteellä kestää tietyn aikaa nousta (noin 100 ns), joten jännitteen nousun aikana elektronisuihku pyyhkäisee ääriasentojen välisen kulman yli. Kun elektronisuihku laitetaan pyyhkäisemään pienen raon yli, elektronit pääsevät ionisaatioalueelle vain suihkun osoittaessa rakoa kohti, synnyttäen näin lyhyen elektronipulssin. Kun levyn 2 jännite poistetaan, elektronisuihku palaa alkuperäiseen asentoon raon yli synnyttäen toisen pulssin. Jännite laskee maksimiarvosta nollaan niin ikään noin 100 nanosekunnissa. Jännitelähteen (DEI PVX-4450 [22]) asetuksista oli mahdollista säätää kuinka kauan jännitelähde pitää jännitettä ylhäällä. Tyypillisesti mittauksissa pidettiin

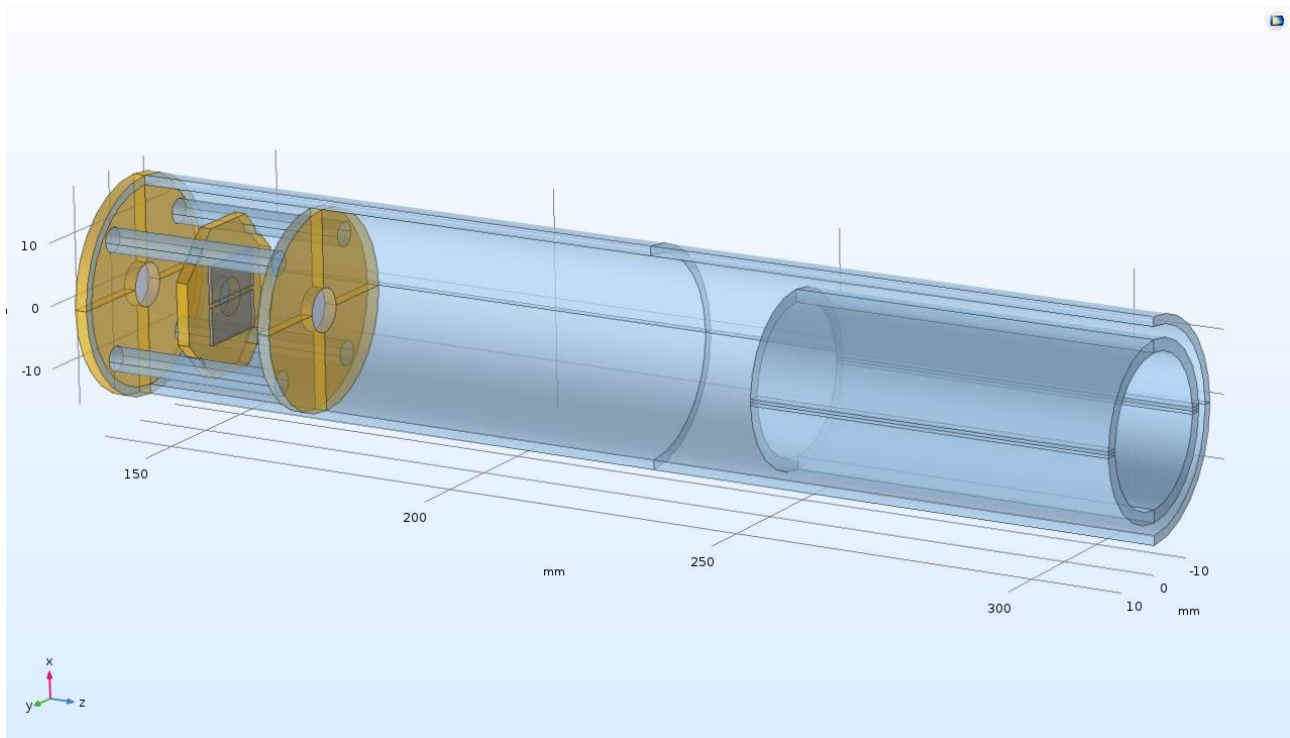
pulssitetun levyn jännitettä ylhäällä noin  $30\ \mu\text{s}$ . Tässä ajassa mitattavat ionit ehtivät lentää detektorille, eikä toisen pulssin synnyttämät ionit sekoita mittausta, vaan muodostavat oman spektrinsä, jolloin yhdellä kertaa saadaan mitattua kaksi spektriä. Tämä on suuri etu, sillä kaiken toimiessa oikein, spektrien pitäisi olla identtisiä. Suuri ero spektrien välillä kertoo, että kaikki ei toimi kuten pitäisi. Jännitelähteelle lähetettiin pulssigeneraattorin SRS MODEL DG535 [27] avulla pulsseja, joiden perusteella jännitelähde nosti jännitteen asetettuun arvoon. Pulssigeneraattorin avulla kontrolloitiin, millä taajuudella pulsseja synnytettiin. Työn yhteydessä tehdyissä mittauksissa pulsseja synnytettiin tyypillisesti muutaman tuhannen hertsin taajuudella.

#### 4.5. Deflektiolevyjen tuottama linssi-ilmiö.

Pulssituslaitteen konstruktio, jossa käytettiin halkaistun putken muotoisia deflektiolevyjä, muistuttaa hyvin paljon elektronitykeissä käytettävää fokusointielementtiä (Kuva 4, Numero 4). Tämän vuoksi on tärkeää tarkastella millä tavalla deflektiolevyt vaikuttavan elektronisuihkun fokusointiin. Karkeasti voidaan todeta, että deflektiolevyjen varauksen ollessa saman merkkistä kuin hiukkassuihkun varaus, niin deflektiolevyt toimivat kokoavana linssinä ja mikäli deflektiolevyjen varaus on erimerkkistä hiukkassuihkuun nähden, ne toimivat hajottavana linssinä. Tästä olisi helppo tehdä johtopäätös, että elektroneja käytettäessä olisi optimaalista käyttää negatiivisia jännitteitä, jolloin levyt kokoaisivat elektronit johonkin polttopisteeseen, joka olisi samalla puolella pulssituslaitetta kuin näytealue. Positiivisella jännitteellä valepolttopiste syntyisi laitteen taakse kauemmas näytealueesta ja elektronisuihku olisi laajemmalle levinnyt näytealueella. Asia ei kuitenkaan ole näin yksiselitteinen, sillä myös elektronitykki fokusoi elektroneja. Käytettäessä elektronitykkiä yhdessä pulssituslaitteiston kanssa, se joudutaan asettamaan kauemmaksi näytealueesta kuin mitä se on tarkoitettu käytettäväksi ja elektronisuihkun polttopiste jää kauas näytealueesta. Tällöin on mahdollista, että deflektiolevyjä käytettäessä positiivisella jännitteellä, ne vain siirtävät elektronisuihkun polttopistettä lähemmäksi näytealuetta ja siten pienentää elektronisuihkun leveyttä näytealueella.

#### 4.6. Pulssituslaitteen testaus ja jatkokehittely

Työn yhteydessä rakennettiin edellä kuvattujen periaatteiden mukainen pulssituslaite ja se asetettiin spektrometriin. Ensimmäinen version deflektiolevyn pituudet olivat noin 6 cm ja koko laitteen pituus 20 cm. Rakenne käy ilmi kuvasta 7.

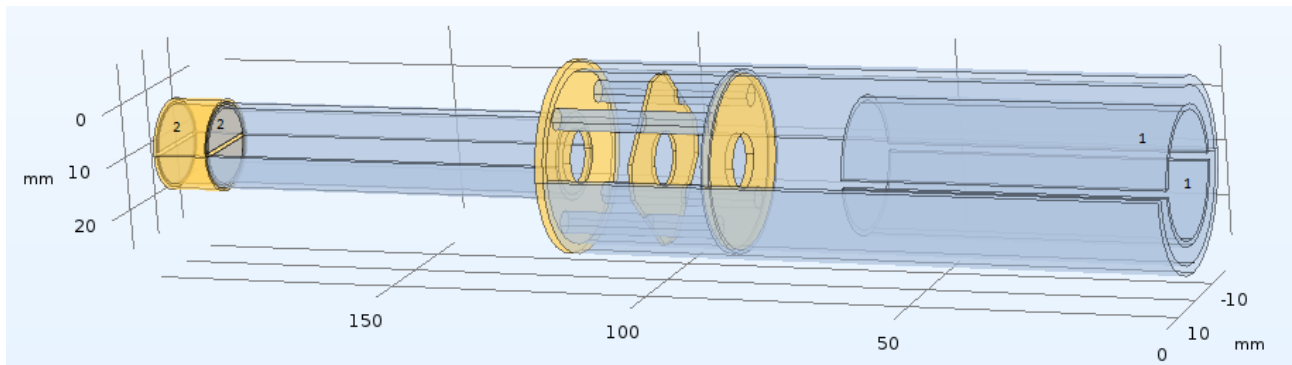


Kuva 7. Pulssituslaitteen ensimmäinen versio.

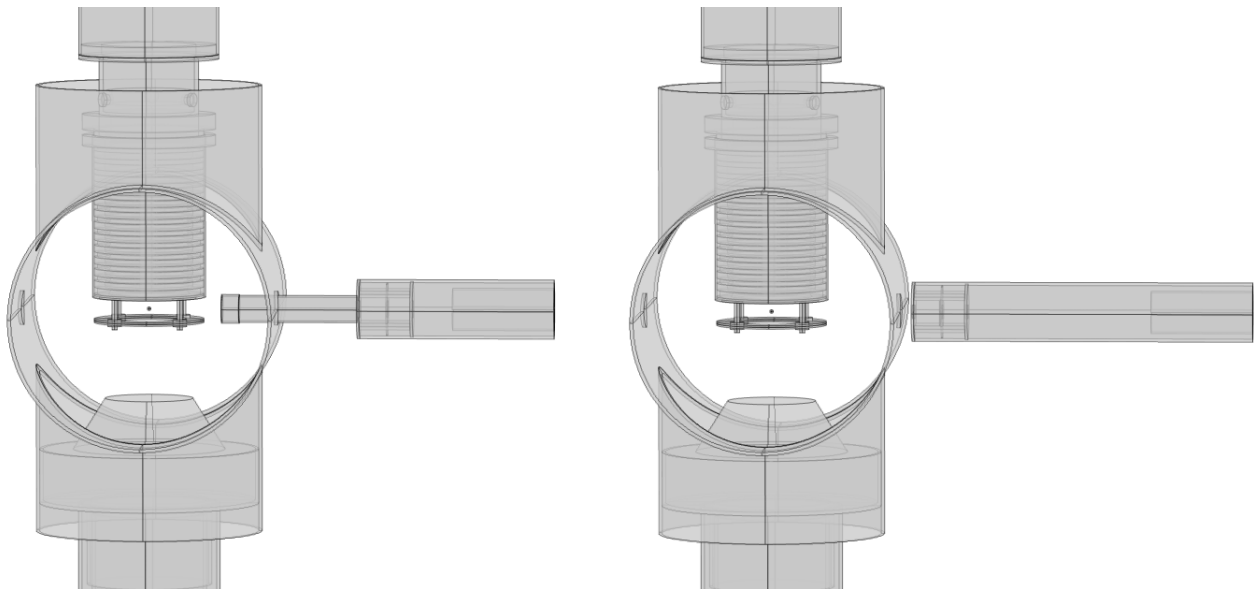
Laitteen rakenne oli käytännössä putkenomainen, jonka sisään oli asetettu deflektiolevyt ja niiden eteen pidike rakolevyn asennusta vasten. Pidike koostui kolmesta erillisestä levystä, joihin jokaiseen oli mahdollista kiinnittää rakolevy. Pidikelevyillä oli toinenkin tehtävä: niiden pääteltiin karsivan hajaelektroneja, joita oletettiin syntyvän elektronisuihkua käännettäessä. Samoin rakenne mahdollisti useiden peräkkäisten rakolevyjen asettamisen. Rakolevyssä olevan raon koko oli noin  $0,6\text{ mm}$ .

Tämän version testikäytössä kävi nopeasti ilmi, että toimintaperiaate on toimiva, mutta sopivien elektronitykin asetusten löytäminen oli todella suuren työn takana. Elektronisuihkua oli todella vaikea saada osumaan näytealueelle tarkasti. Tämän oletettiin johtuvan puutteellisesta magneettisuojauksesta elektronien lentoradalla. Elektronitykkiä käytettäessä ilman pulssituslaitetta magneettisuojauksen puutteet eivät häirinneet kovin suuresti mittauksia, sillä magneettikentän aiheuttamaa elektronisuihkun kaareutumista voitiin korjata elektronitykin  $x/y$  -asetuksilla, joiden avulla elektronisuihku pystyttiin kohdistamaan haluttuun paikkaan. Pulssituslaitetta käytettäessä elektronien täytyi ensin lentää raon läpi, minkä vuoksi  $x/y$  -säätöjen käyttö oli hyvin rajoitettua eikä magneettikentän aiheuttamaa kaareutumista voinut kaikissa tilanteissa korjata riittävästi. Tämän lisäksi ilman pulssituslaitetta elektronitykki voitiin asettaa huomattavasti lähemmäs näytealuetta, jolloin elektronit lensivät ulkoisen magneettikentän vaikutuksen alaisena huomattavasti lyhyemmän matkan. Pulssituslaitteen kanssa elektronit joutuivat matkaamaan noin 4 kertaa pidemmän matkan ilman magneettisuojausta, mikä olisi vaatinut suurempaa säätöpotentiaalia  $x/y$  -asetuksille. Edellä

mainittujen tekijöiden vuoksi alettiin pohtia, kuinka pulssituslaitteesta saataisiin kompaktimpi, sekä kuinka minimoida magneettikentän vaikutus. Tähän ratkaisuksi kehitettiin pulssituslaitteesta uusi versio, joka asetettiin osittain magneettisuojatun pääkammion sisälle, jolloin rakolevy saatiin hyvin lähelle näytealuetta ja elektronitykkiä voitiin myös siirtää lähemmäksi näytealuetta. Tällä tavoin elektronien matka ulkoisen magneettikentän alaisuudessa saatiin pienennettyä huomattavasti. Samoin magneettikentän vaikutus elektroneihin ei ollut enää niin suuri tekijä, sillä rakolevyjen ollessa hyvin lähellä näytealuetta, oli riittävää saada vain elektronit menemään raon läpi, jolloin ne saapuvat automaattisesti oikeaan paikkaan. Tämän lisäksi magneettisuojausta parannettiin elektronien lentoradalla ohuen myymetallipellin avulla. Tämä ei ollut täydellinen ratkaisu, mutta näin magneettikenttä elektronien lentoradalla saatiin pienennettyä alle yhteen neljäsosaan alkuperäisestä.



Kuva 8. Pulssittimen toinen versio. Kuvaan on numeroitu deflektiolevyt numerolla 1 ja rakolevyt numerolla 2.



Kuva 9. Vertailu kahden eri pulssituslaitteen rakenteellisista ratkaisuista. Oikealla näkyvä on ensimmäinen versio ja vasemmalla näkyvä on toinen versio. Kuvasta voi huomata, kuinka toinen versio tulee magneettisuojaus sisälle aivan näytealueen lähistölle.

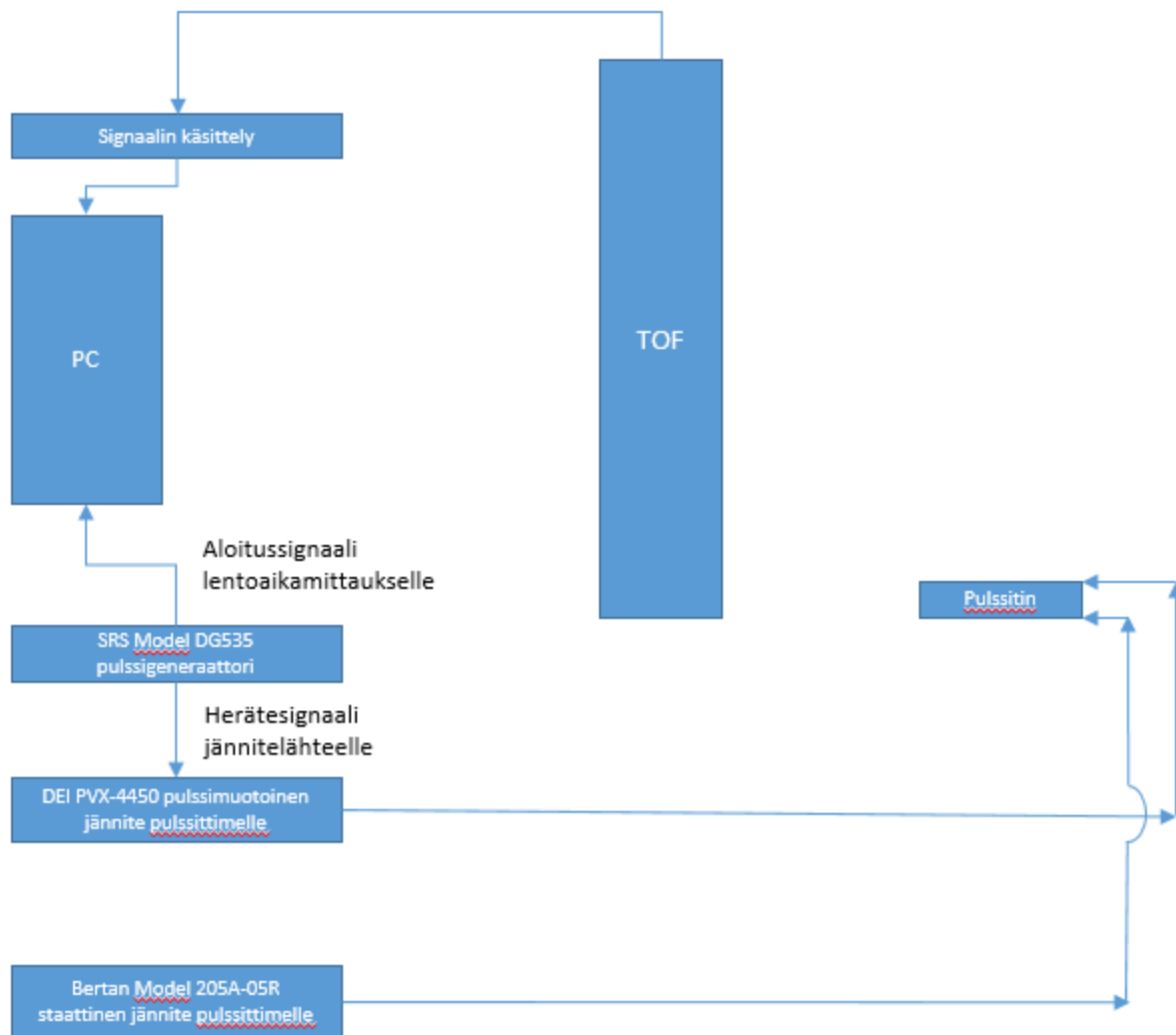
Osittain magneettisuojaus sisään asetetun pulssituslaitteen käyttö oli huomattavasti helpompaa, ja toimivat asetukset oli mahdollista löytää suhteellisen nopeasti.

## 5. Pulssituslaitteen käyttö

### 5.1. Kytkennät

Pulssituslaitteen käyttö vaatii kaksi jännitelähdettä, joista ensimmäisellä voidaan tuottaa nopeita jännitepulsseja ja toisella staattinen jännite, jonka tuottaminen onnistuu tavanomaisilla jännitelähteillä. Ainoana vaatimuksena on jännitteen tarkka säätö. Pulssimuotoinen jännite kuitenkin vaatii hieman erikoisjärjestelyjä. Sellaisen tuottamiseen on useita mahdollisuuksia, mutta tässä työssä pulssit tuotettiin käyttämällä DEI PVX-4450 [22] jännitelähdettä yhdistettynä Stanford Research System Model DG535 [27] pulssigeneraattoriin. Kyseistä jännitelähdettä on mahdollista käyttää itsenäisesti pulssien tuottamiseen. Tällöin kuitenkin lentoajan aloitussignaalin lähetys on vaivailloista toteuttaa, joten pulssit tuotettiin erillisellä pulssigeneraattorilla, josta aloitussignaali lentoajan mittaamiselle voidaan lähettää synkronoidusti lentoaikaspektrometrille. Tässä tapauksessa jännitelähdettä käytettiin ”external mode” asetuksella. Tämä tarkoittaa, että jännitelähde määriteltiin syöttämään jännitettä vain silloin kun se saa erillisen herätepulssin pulssigeneraattorilta. Jännitelähteen asetuksista puolestaan voidaan määritellä kuinka kauan se pitää asetettua jännitettä ylhäällä pulssin saatuaan. Pulssigeneraattorin herätepulssi lähetettiin myös tietokoneen tiedonkeräyskortille, jotta se pystyy aloittamaan lentoajan mittauksen synkronoidusti ionisaatiopulssien kanssa. Herätepulssien lähetystaajuus (pulssia sekunnissa) määriteltiin pulssigeneraattorin asetuksista. Staattisen deflektiolevyn jännite tuotettiin Bertan Model 205A-05R [28] jännitelähteellä.

Tässä tutkielman yhteydessä ei käsitellä muita laitteiston vaatimia kytkentöjä. Niistä löytyy lisätietoa esimerkiksi Eetu Pelimannin pro gradu –työstä [8].



Kuva 10. Esimerkkikokoonpano pulssituslaitteen vaatimista kytkennöistä. Pulssigeneraattori lähettää herätepulssin jännitelähteelle sekä tietokoneeseen yhdistettyyn tiedonhallintakorttiin (Roentdek TDC8HP). Tietokone tallentaa lentoaikaspektrometrinä tulevien signaalien paikka- ja aikatietoja käyttäen ajan nollakohtana aloitussignaalin saapumista. Herätesignaali puolestaan kertoo jännitelähteelle, että sen täytyy nostaa pulssittimen toisen deflektiolevyn jännitteen säädettyyn arvoon. Tämä saa aikaan elektronisuihkun kääntymisen äärilaidasta toiseen ja ionisaatiopulssi syntyy vain elektronisuihkun kääntymisen aikana, kun elektronisuihku on suuntautunut rakoa kohti. Jännitelähteen asetuksista voidaan asettaa arvo ajalle, kuinka kauan jännitelähde pitää asetettua jännitettä pulssitetussa deflektiolevyssä. Määritellyn ajan jälkeen jännite palaa nolnaan pulssitetusta deflektiolevystä, ja elektronisuihku palautuu alkuasentoon aiheuttaen toisen ionisaatiopulssin.

## 5.2. Kalibrointi

Jotta pulssituslaitteen avulla voidaan tuottaa hyvää dataa, asetukset täytyy etsiä kohdalleen ennen mittauksia. Näiden etsiminen on jossain määrin tapauskohtaista, mutta seuraava toimintamalli havaittiin hyväksi rungoksi asetusten hakemiselle:

Lähtöoletuksena tässä on, että käytetään staattista erotusalueen kenttää ja kaikki muu on mittauksia varten valmiina:

1. Käynnistetään pulssigeneraattori, mutta ei jännitelähdettä. Tällöin spektrometri saa mittausten aloitussignaalia ja alkaa nähdä saapuvia ioneja, mutta deflektiolevyissä ei ole jännitettä.
2. Käynnistetään elektronitykki normaalia toimintamallia käyttäen ja säädetään emissiovirta hyvin pieneksi ( $0,01 \mu A - 0,03 \mu A$ ).
3. Tämän jälkeen aloitetaan elektronitykin x:n suuntaista asetusten hakeminen ja etsitään kohta, jolloin elektronisuihku tulee rakojen läpi näytealueelle. Tässä on oletuksena, että elektronitykki on asetettu siten, että x-suuntainen säätö vaikuttaa kohtisuoraan kapeaa rakoa vastaan. Detektorille tulevien ionien määrästä voi päätellä, milloin elektronisuihku tulee rakojen läpi. Tässä yhteydessä on syytä myös tutkia y:n arvon vaikutus saapuvien ionien määrään. Tämän toimenpiteen tarkoituksena on löytää elektronitykin asetukset, joilla elektronisuihku tulee läpi ilman pulssitusta. Ideaalitilanteessa nämä samat arvot ovat optimaaliset myös pulssituksen yhteydessä.
4. Tämän jälkeen kytketään staattiseen deflektiolevyyn jännite, sekä aloitetaan pulssitetun deflektiolevyn pulssittaminen.
5. Alhainen emissiovirta ja pulssit saavat yhdessä aikaan sen, että ioneja ei tule enää juurikaan detektorille. Tässä vaiheessa on syytä merkitä x-asetuksen arvo ylös ja muuttaa sitä niin paljon, että ioneja alkaa tulla taas detektorille. Tämä arvo kertoo elektronisuihkun ääriasennon. Sama tehdään myös toiseen suuntaan x:n arvoa muuttamalla. Arvot kirjataan ylös ja lopuksi palataan kohdassa 3 määritettyyn arvoon tai vaihtoehtoisesti edellä mainittujen ääriarvojen keskikohtaan. Joskin näiden arvojen pitäisi olla hyvin lähellä toisiaan.
6. Tämän jälkeen nostetaan elektronitykin emissiovirtaa niin paljon, että spektri alkaa näkyä. Spektri tulee yleensä esiin muutaman mikroampeerin emissiovirralla.
7. Spektriä voi optimoida hyvin varovasti x:n, y:n ja fokuksen arvoja muuttamalla. Suuremmissa muutoksissa emissiovirta on syytä laskea hyvin alhaiseksi. Tämä on tärkeää, sillä asetusten muuton yhteydessä on mahdollista, että elektronisuihkun ääriasento jää raon kohdalle, jolloin erotusalueelle tulee hyvin suuri määrä elektroneja ja tämä johtaa spektrometrin kannalta liian suureen ionivirtaan. Mikäli säätöjä tehdään suurella emissiovirralla, niin on hyvä pitää mielessä kohdassa 5 määritellyt ääriarvot ja pysyä kaukana niistä. Samalla on hyvä huomioida, että myös muut arvot vaikuttavat näihin ääriarvoihin, minkä vuoksi edes niiden lähelle ei ole syytä mennä suurella emissiovirralla.

Edellä mainittu lista on karkea toimintamalli ja sitä voi soveltaa, mikäli tilanne sitä vaatii. Esimerkiksi kohta 1 voidaan suorittaa myös siten, että kytketään molempiin deflektiolevyihin jännite, jota on tarkoitus käyttää staattiselle levyille. Tällä tavoin elektronitykin asetusten määrittämisen ajaksi saadaan mukaan myös deflektiolevyjen tuottama linssi-ilmiö, joka mahdollistaa fokuksen optimoinnin kohdassa 3.



## 6. Mittausten käsittely

### 6.1. Lentoaika

Kappaleessa 3.1.3 käsiteltiin sähkökentän vaikutusta varattujen hiukkasten lentoaikaan ja ratkaistiin teoreettisesti lentoajan yhtälöt. Kuitenkin käytännössä laitteen mittaamaan lentoaikaan vaikuttaa myös laitteistokohtainen viive. Tämän lisäksi sähkökentät eivät välttämättä ole täysin ideaalisia, joka voi myös muuttaa mitattua aikaa. Voidaan huomata, että kappaleen 2.1 kaikissa lentoaikaa kuvaavista yhtälöistä löytyy hiukkasen massa sekä varaus. Tämän vuoksi onkin käytännöllistä kuvata lentoaikaa käytännön tilanteissa yksinkertaisemmalla yhtälöllä, joka sisältää massan, varauksen, skaalauskerroimen, sekä vakiotermin. Yhtälö voidaan kirjoittaa seuraavaan muotoon:

$$T_m = A \sqrt{\frac{m}{q}} + C \quad (6.1)$$

Yhtälössä  $T_m$  kuvaa kokonaislentoaikaa ionisaatioalueelta ilmaisimelle. Vakio  $A$  sisältää sähkökenttien potentiaalierot ja matkat, joille erot synnytetään, sekä vapaan lentomatkan alueen pituuden. Vakiotermi  $C$  puolestaan kuvaa laitteistokohtaista viivettä. Nämä termit voidaan määritellä spektristä kahden tunnetun spektriipiikin avulla seuraavilla yhtälöillä:

$$A = \frac{T_{m2} - T_{m1}}{\sqrt{\frac{m_2}{q_2}} - \sqrt{\frac{m_1}{q_1}}} \quad (6.2)$$

$$C = T_{m1} - A \sqrt{\frac{m_1}{q_1}} \quad (6.3)$$

Missä  $T_{m1}$  ja  $T_{m2}$  viittaavat kahteen tunnettuun spektriipiikkiin. Vastaavasti varauksen ja massan alaindeksi viittaa kyseisten piikkien synnyttäviin ioneihin. [8]

Yhtälön 6.1 ja kahden tunnetun spektriipiikin avulla voidaan laskea muiden spektriipiikkien massa/varaus –suhde suhteellisen yksinkertaisesti. Tarkempaa analyysiä varten, esimerkiksi koinvidenssimittauksia varten on kuitenkin huomattavaa, että yhtälö 6.1 olettaa, ettei ioneilla ole alkuenergiaa. Koinvidenssimittauksissa on tärkeää ottaa huomioon ionien fragmentoitumisessa saama kineettinen energia, jolloin lentoaikoja täytyy käsitellä kappaleessa 3.1.3 käsiteltyjen yhtälöiden avulla, jotka täytyy yhdistää kappaleessa 3.1.5 esitettyihin yhtälöihin. Näiden avulla saadaan teoreettinen lentoaika fragmenteille, joilla on jokin alkuenergia. On kuitenkin huomioitavaa, että

todellinen spektrissä näkyvä lentoaika vaatii myös laitteistokohtaisen tekijän, jota ei ole huomioitu kappaleen 3.1.3 tarkastelussa.

## 6.2. Koinsidenssimittaukset

Koinsidenssimittausten perimmäisenä tarkoituksena on saada mitattua kaikki yhdestä ionisaatioprosessista peräisin olevat ionit. Yhtä aikaa mitattujen ionien voidaan tietyssä tilanteessa ajatella olevan peräisin samasta ionisaatioprosessista. Tällöin on mahdollista saada tietoa prosesseista, joita molekyyleissä tapahtuu fragmentaation yhteydessä. Tyypillisesti koinsidenssimittauksissa lentoajat ilmaistaan kaksiulotteisena lentoaikakaaviona, missä vaakakselilla on ensimmäisenä havaitun ionin lentoaika ja pystyakselilla toisena havaitun ionin lentoaika. Kuvaajat kootaan siten, että kun ensimmäinen ioni osuu ilmaisimeen, niin se antaa arvon vaakakselilta ja toinen osuma antaa arvon pystyakselille. Kun tapahtumia kerätään tarpeeksi, saadaan kuvaajaan näkyviin eri ionisaatioprosesseille tyypillisiä muodostelmia. Kuvaajat sisältävät suuren määrän tietoa ja niistä nähdään muun muassa, millä tavoin molekyyli voi hajota. Toisin sanoen siitä nähdään millaisia fragmentteja siitä voi syntyä. Tämän lisäksi kuvaajasta voidaan saada tietoa, minkä verran energiaa prosessissa vapautuu. Samasta prosessista peräisin olevien ioniparien lisäksi spektristä voi löytää myös sattumalta ajallisesti hyvin lähekkäin osuneita ioneja, jotka ovat peräisin eri ionisaatioprosessista. Tällaisia kutsutaan nimityksellä ”false-coincidence”. Nämä vaikeuttavat spektrin tulkintaa, joten niiden määrä on syytä pyrkiä pitämään pienenä. On helppo päätellä, että mitä enemmän yhden pulssin aikana synnytetään ioneja, sitä todennäköisemmin lähes yhtäaikaiset osumat ovat peräisin eri prosessista. Tämän vuoksi ionisaatioiden määrä pulssia kohti on pidettävä niin pienenä kuin mittauksen suorittamisen kannalta on mahdollista.

## 6.3. Koinsidenssimittausten tulkinta

Tämän kappaleen tiedot perustuvat Oulun yliopiston elektroni- ja ionispektroskopian vuoden 2017 luentomonisteeseen [29].

Mittauksista saatava informaatio on riippuvainen prosessista, josta fragmentit ovat peräisin. Yksinkertaisimmassa tapauksessa fragmentit syntyvät molekyylin ionisoituessa varaukseen  $q_1 + q_2$

(kappale 2.5) ja tämän seurauksena hajotessa kahteen osaan, joista toisen varaukseksi jää  $q_1$  ja toisen varaukseksi  $q_2$ . Tällöin tapahtuu seuraava reaktio:

$$m_{molecule}^{q_1+q_2} \rightarrow m_1^{q_1} + m_2^{q_2}$$

Fragmenttien tässä prosessissa saama nopeus voidaan määritellä kappaleessa 3.1.5 esitellyllä tavalla. Olettamalla  $m_2$  aina myöhemmin saapuvaksi (saman massaisten fragmenttien tapauksessa  $m_2$  saa alkunopeuden pois päin detektorilta), niin koincidenssispektriin syntyvät pisteet asettuvat suoralle, jonka kulmakerroin on:

$$k = \frac{\Delta T_2}{\Delta T_1} \quad (6.4)$$

Tässä  $\Delta T_1$  ja  $\Delta T_2$  on määritelty hitaamman ja nopeamman ionin lentoaikajakauman mukaan. Tarkastelua voidaan jatkaa huomioimalla fragmenttien alkunopeuden pitkittäisen komponentin  $v_z$  vaikutus lentoaikaan. Sitä voidaan approksimoida seuraavalla tavalla:

$$\frac{\partial T}{\partial v_z} \approx \frac{\Delta T}{\Delta v_z} = -\frac{1}{a} \quad (6.5)$$

Missä  $a$  on ionin kiihtyvyys:

$$a = C \frac{q}{m}, \quad C = \text{vakio} \quad (6.6)$$

Nyt voidaan huomioida fragmenttien nopeusjakaumat:

$$\Delta v_{z1} = v_1 - (-v_1) = 2v_1, \quad \Delta v_{z2} = 2v_2 \quad (6.7)$$

Edelliset yhtälöt kertovat fragmenttien saaman z-suuntaisen alkunopeuskomponentin pienimmän ja suurimman arvon erotuksen.  $v_z \in [-v, v]$ , jolloin  $\Delta v_z = v - (-v) = 2v$ .

Näiden avulla voidaan arvioida pitkittäisen nopeuskomponentin vaikutusta lentoaikaan:

$$\Delta T_1 = -\frac{m_1}{C q_1} 2v_1, \quad \Delta T_2 = -\frac{m_2}{C q_2} 2v_2 \quad (6.8)$$

Yhtälöä 3.21 muokkaamalla voidaan ratkaista esimerkiksi  $v_2$ :

$$v_2 = -\frac{m_1}{m_2} v_1 \quad (6.9)$$

Jonka avulla  $\Delta T_2$  voidaan kirjoittaa uudestaan:

$$\Delta T_2 = -\frac{m_2}{C q_2} 2 \left( -\frac{m_1}{m_2} v_1 \right) = 2 \frac{m_1}{C q_2} v_1 \quad (6.10)$$

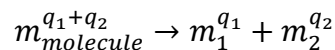
Tämä voidaan sijoittaa yhtälöön 6.4:

$$k = \frac{2 \frac{m_1}{C q_2} v_1}{-\frac{m_1}{C q_1} 2v_1} = -\frac{q_1}{q_2} \quad (6.11)$$

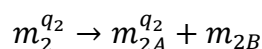
Huomataan, että koinvidenssispektriin fragmentit muodostavat kuvion, jonka kulmakerroin riippuu fragmenttien varauksista. Edellisestä yhtälöstä voidaan huomata, että mikäli fragmenttien varaukset ovat yhtä suuret, niin koinvidenssispektriin syntyvän kuvaajan kulmakerroin on -1. Jos fragmentit saavat erisuuret varaukset, kulmakertoimen itseisarvo tavallisesti kasvaa. Esimerkiksi jos ensimmäisen fragmentin varaus on 2 ja toisen 1, niin kulmakerroin on yleensä -2. Kulmakerroin voi kuitenkin tässä tapauksessa olla myös  $-\frac{1}{2}$ , sillä  $q_1$  tarkoittaa ensiksi osuneen fragmentin varausta ja tietyissä tilanteissa on mahdollista, että pienemmän varauksen omaava fragmentti saapuu ensin detektorille. Tämä on seurausta siitä, että lentoaika riippuu massa/varaus -suhteesta. Mikäli kaksinkertaisesti varautuneen fragmentin massa on yli kaksinkertainen verrattuna fragmenttiin, jonka varaus on 1, saapuu kaksinkertaisesti varautunut fragmentti myöhemmin, jolloin kulmakertoimeksi tulee  $-\frac{1}{2}$ . Jos taas fragmenttien massa/varaus -suhde on sama tai hyvin lähellä toisiaan koinvidenssispektriin voi syntyä samasta prosessista kaksi kuvaajaa, joiden kulmakertoimet ovat -2 ja  $-\frac{1}{2}$ . Edellä mainittu ilmiö havaittiin simulaatioajojen yhteydessä.

Edellä esitelty hajoaminen oli yksinkertainen tapaus. Molekyylit voivat kuitenkin hajota myös useampaan kuin kahteen osaan ja mikäli näin tapahtuu yksittäisessä tapahtumassa koinvidenssispektriin ei tule selkeää kuviota, sillä liikemäärän jakautumista fragmenttien kesken ei voida tarkasti määrittää. Kuitenkin usein molekyylin hajoaminen kolmeen osaan tapahtuu kahdessa vaiheessa. Tästä prosessista voidaan erottaa kaksi selkeää tapausta:

- 1) Sekundäärisen hajoamisen seurauksena tapahtuva varausten erottuminen. Tässä tapauksessa prosessi lähtee samalla tavoin liikkeelle kuin molekyylin hajoamisessa kahteen fragmenttiin:



Teknisen tarkastelun helpottamiseksi voidaan olettaa  $m_2$  aina painavammaksi fragmentiksi ja siten myöhemmin ilmaisimelle saapuvaksi. Nyt jos prosessi jatkuu siten, että painavampi fragmentti hajoaa edelleen ja tapahtuu reaktio:



Koska neutraali fragmentti saa myös liikemäärää, liikemäärän säilymistä fragmenttien  $m_1$  ja  $m_{2A}$  välillä rikkoontuu. Kuitenkin on huomattavaa, että sekundäärihajoamisessa vapautuva

energia voi olla huomattavan pieni, sillä fragmentin osat voivat olla valmiiksi kaukana toisistaan ensimmäisen hajoamisen seurauksena, ja neutraali fragmentti saa energiaa merkityksettömän vähän. Tällöin voidaan olettaa, että:

$$v_{2A} \approx v_2, v_{2B} \approx v_2$$

Tällöin liikemäärän säilymistä voidaan käyttää hyväksi ja painavamman fragmentin lentoaikajakaumaksi saadaan:

$$\Delta T_2 \approx -\frac{m_{2A}}{Cq_2} \left( -\frac{m_1}{m_2} \right) 2v_{z1} = \frac{m_{2A}m_1}{Cq_2m_2} 2v_{z1} \quad (6.12)$$

Ensimmäisen ionin lentoaikajakaumaa voidaan kuvata yhtälön 6.8 mukaisesti. Oletuksena tässä on, että  $m_{2A} > m_1$ . Nyt kuvaajan kulmakertoimeksi saadaan:

$$k = \frac{\Delta T_{2A}}{\Delta T_1} = -\frac{m_{2A} q_1}{m_2 q_2} \quad (6.13)$$

Koska  $m_{2A}$  on osa  $m_2$ :sta se on myös aina sitä kevyempi, joten kulmakerroin pienenee. Mikäli  $m_1 > m_{2A}$  saapuu  $m_{2A}$  ensin detektorille ja kuvaaja järjestyy eri tavalla ja kulmakertoimeksi saadaan:

$$k = \frac{\Delta T_1}{\Delta T_{2A}} = -\frac{m_2 q_2}{m_{2A} q_1} \quad (6.14)$$

- 2) Toinen mahdollinen tapa, jossa molekyylillä hajoaa kolmeen osaan, on molekyylin hajoaminen ensin varattuun ( $q \geq 2$ ) ja neutraaliin fragmenttiin, joista varattu puolestaan hajoaa kahteen osaan. Tällöin sekundaäriprosessissa pätee liikemäärän säilyminen. Mikäli primaarisessa prosessissa oletetaan vapautuvan hyvin pieni energia, sekundaarista hajoamista voidaan käsitellä omana tapahtumanaan ja se käyttäytyy kuten molekyylin suora hajoaminen kahteen fragmenttiin. Tätä voidaan kuvata seuraavalla tavalla:

$$\begin{aligned} m_{molecule}^{q_1+q_2} &\rightarrow m_1^{q_1+q_2} + m_2 \\ m_1^{q_1+q_2} &\rightarrow m_{1A}^{q_1} + m_{1B}^{q_2} \end{aligned}$$

Tähän tutkielmaan liittyen tehtiin koinvidenssimallinnuksia, jotka suoritettiin Mathematica-ohjelmistolla. Näiden perusteella tehtiin havainto, että edellä mainitut koinvidenssikuvaaajien kulmakertoimet pitävät täysin paikkaansa vain, mikäli massa-analysaattorin eri alueiden jännitteet ja mitoitukset täyttävät paikkafokusointiehdon. Käytännön mittauksia jouduttiin tekemään asetuksilla, jotka eivät täysin täytä näitä ehtoja, joten tämän työn yhteydessä tehtyjen koinvidenssikuvaaajien tulkinnessa täytyy olla hieman varovainen. Comsolilla tehdyt simulaatiot kuitenkin osoittavat, että

kiinnittämällä paremmin huomioita pulssituslaitteen suuntaukseen, jatkossa mittausten tekeminen asetuksilla, joissa paikkafokusointiehto täyttyy, pitäisi olla mahdollista.

#### 6.4. Koinsidenssispektrin mallintaminen

Työn yhteydessä valmistetulla pulssituslaitteella tehtiin useita spektrimittauksia, jotka mahdollistivat koinsidenssispektrin tarkastelun. Jotta spektrin tarkastelu ja sen yksityiskohtien ymmärtäminen olisi helpompaa, avuksi tehtiin mallinnus Mathematica-ohjelmistolla [30]. Mallinnus mittaa ionien lentoaikaa kaksiulotteisessa koordinaatistossa. Mallinnus olettaa massa-analysaattorin olevan x-akselilla ja x-akseli on jaettu kolmeen eri mittaiseen osioon. Osiot vastaavat ER, AR ja DR-aluetta. Jokaisen alueen pituus on määritelty vastaamaan käytössä olleen spektrometrin massa-analysaattorin mittoja. Jokaiselle alueelle on määritelty potentiaaliero, jonka arvo voidaan asettaa vastaamaan käytössä olevaa asetusta. Potentiaalieron ja alueen pituuden perusteella lasketaan sähkökentän suuruus jokaiselle alueelle erikseen. Ionin lentoradan mallinnus suoritetaan silmukkarakenteella, jossa aika on jaettu tarkastelujaksoihin, joiden pituus on 0,6 ns ( $2 dt$ ). Hiukkasen paikka lasketaan kahdessa osassa tarkastelujakson aikana. Jakson alussa paikka on  $x$  ja ensin siihen lisätään x-suuntainen paikan muutos, joka saadaan kertomalla x-suuntainen nopeus  $v_x$  muuttujalla  $dt$ . Tämän jälkeen x-suuntainen nopeus lasketaan uudestaan. Tämä tapahtuu lisäämällä nopeuteen kiihtyvyys ( $a_x$ ) kerrottuna tarkastelujakson pituudella ( $2 dt$ ). Tämän jälkeen paikkaan lisätään taas paikan muutos samalla tavalla kuten aikaisemminkin, mutta nyt käytetään tarkastelujakson puolivälissä laskettua nopeutta. Yksinkertaisemmin ilmaistuna tarkastelujakson aikana kuljettu matka lasketaan kahdessa osassa käyttäen hyväksi hiukkasen nopeutta ja käytettyä aikaa. Ensimmäisen puolikkaan aikana nopeutena käytetään ionin alkunopeutta ja toisen puolikkaan aikana käytetään ionin loppunopeutta. Silmukan loppuosassa tehdään vielä tarkastus missä osiossa massa-analysaattoria ioni sijaitsee ja tämän perusteella lasketaan sähkökentän suuruus ja sen perusteella lasketaan ionin varauksen perusteella siihen kohdistuva voima. Tämän avulla puolestaan lasketaan hiukkasen kiihtyvyys, jota käytetään seuraavalla jaksolla. Tätä toistetaan, kunnes silmukan lopetusehto täyttyy. Tämä on määritelty siten, että silmukka pyörii niin kauan, kunnes ionin paikka  $x$  on pienempi kuin massa-analysaattorin eri osioiden pituuksien summa. Tällä tavoin ionin käyttämä aika tietylle matkalle saadaan laskettua lähes 0,6 ns tarkkuudella. Mallinnus laskee myös ionien sivuttaisliikkeen. Koska ioneilla ei ole kiihtyvyyttä sivuttaissuunnassa, niin sivuttaisliike lasketaan alkunopeuden ja lentoajan perusteella. Tämän mallinnusta ei kuitenkaan voi pitää erityisen tarkkana, sillä todellisessa massa-analysaattorissa sivuttaisliikettä kontrolloidaan erillisen linssielementin avulla, jota mallinnus ei

huomioi. Sivuttaisliikettä kuvataan  $y:n$  arvolla ja sillä on mahdollista tutkia edelliset rajoitteet huomioiden, milloin ionien sivuttaisliike saa ne kulkeutumaan detektorin ohi.

Jokaisen silmukan jälkeen aikamuuttujaan lisätään tarkastelujakson pituus, jolloin silmukan lopetusehdon toteutuessa ionin lentoaika saadaan helposti ulos tallentamalla aika muuttujaan. Tämä aika vielä kerrotaan luvulla  $10^9$ , jotta aika saadaan nanosekunteina ja lukuun lisätään termi  $c$ . Tämä voidaan määritellä koodista ja se vastaa täysin yhtälön 6.1 laitteistoviivettä kuvaavaa termiä  $c$ .

Ionien syntypaikka ei ole vakio, vaan se arvotaan jokaisen ioniparin kohdalla erikseen. Arvonta toteutetaan komennolla: `ip := RandomVariate[NormalDistribution[ip2, ke]]`, joka määrittää syntypaikan ( $ip$ ) satunnaismuuttujalla, jonka arvot noudattavat normaalijakaumaa, jonka keskipiste on pisteessä  $ip2$  (määritellään muualla koodissa) ja jonka keskihajonta on  $ke$  (määritellään myös muualla koodissa).

Mallinnus mahdollistaa kahden ioniparin samanaikaisen tarkastelemisen. Molempien ioniparien molemmille fragmenteille annetaan aluksi massat sekä varaukset, minkä lisäksi voidaan määritellä, kuinka paljon energiaa fragmentoitumisessa vapautuu. Mallinnus laskee fragmenteille alkunopeuden kappaleessa 3.1.5 esitettyjen yhtälöiden avulla, minkä lisäksi mallinnus arpoo ensimmäisen fragmentin nopeudelle kulman massa-analysaattorin koordinaatistossa. Kun tästä kulmasta vähennetään  $180^\circ$  saadaan toiselle fragmentille suunta, ja tällöin niiden voidaan ajatella saavan nopeuden vastakkaisiin suuntiin. Näiden kulmien avulla fragmenteille voidaan laskea  $x$ - ja  $y$ -suuntainen alkunopeus, jota käytetään lähtötilanteessa. Molemmat fragmentit käsitellään edellä mainitun silmukan avulla ja molempien lentoaika tallennetaan. Lentoajat käsitellään vielä siten, että tarkastetaan, kumman fragmentin lentoaika on lyhempi ja se tallennetaan taulukkoon ensimmäiseksi lentoajaksi. Näin tallennettuna taulukosta voidaan helposti piirtää koinsidenssikuvaaja.

Tämän lisäksi mallinnus tekee täysin samalla periaatteella myös toisen ioniparin mallinnuksen, jolloin yhtä aikaa voidaan tarkastella kahden eri tapahtuman muodostamia koinsidenssikuvaajia.

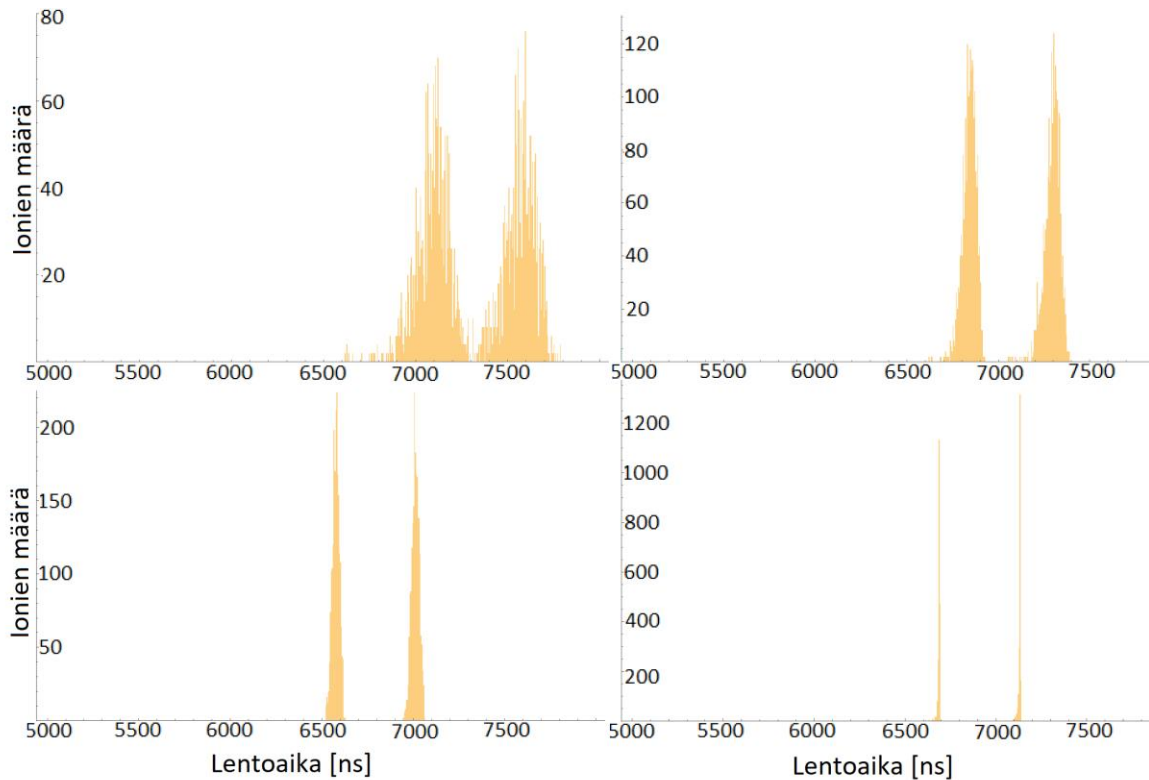
Koska mallinnus kirjoitettiin kokonaan itse, oikeutus sen tuottamalle tiedolle on kyseenalainen, ellei sen toimivuutta osoiteta selkeästi. Tämän vuoksi ohjelmaa testattiin useilla eri tavoilla ja ohjelman testaus noudatti sovellettuna hypoteesi-deduktio mallia [31]. Tämä malli koostuu seuraavista vaiheista:

1. Luodaan hypoteesi.
2. Tehdään hypoteesin perusteella ennuste.
3. Testataan ennustetta.

Tätä mallia sovellettiin siten, että mallinnusta käsiteltiin ikään kuin se olisi hypoteesi, joka kuvaa ionien lentoaikaa. Tämän perusteella voidaan tehdä esimerkiksi ennuste, että spektriipiikkien täytyy olla kapeimmillaan, kun paikkafokusointiehto täyttyy. Paikkafokusointia ei oltu kirjattu koodiin millään tavalla, vaan se on seurausta ionien käyttäytymisestä massa-analysaattorin sähkökentässä. Nämä puolestaan on kirjattu koodiin. Tämän vuoksi tätä voidaan käsitellä ikään kuin ennusteena ja tämän avulla voidaan testata mallin toimintaa. Tieteen filosofian kannalta tämän testin läpäisy ei osoita mallinnuksen olevan oikea, mutta se on kuitenkin vahva viite mallinnuksen kyvystä tuottaa tietoa.

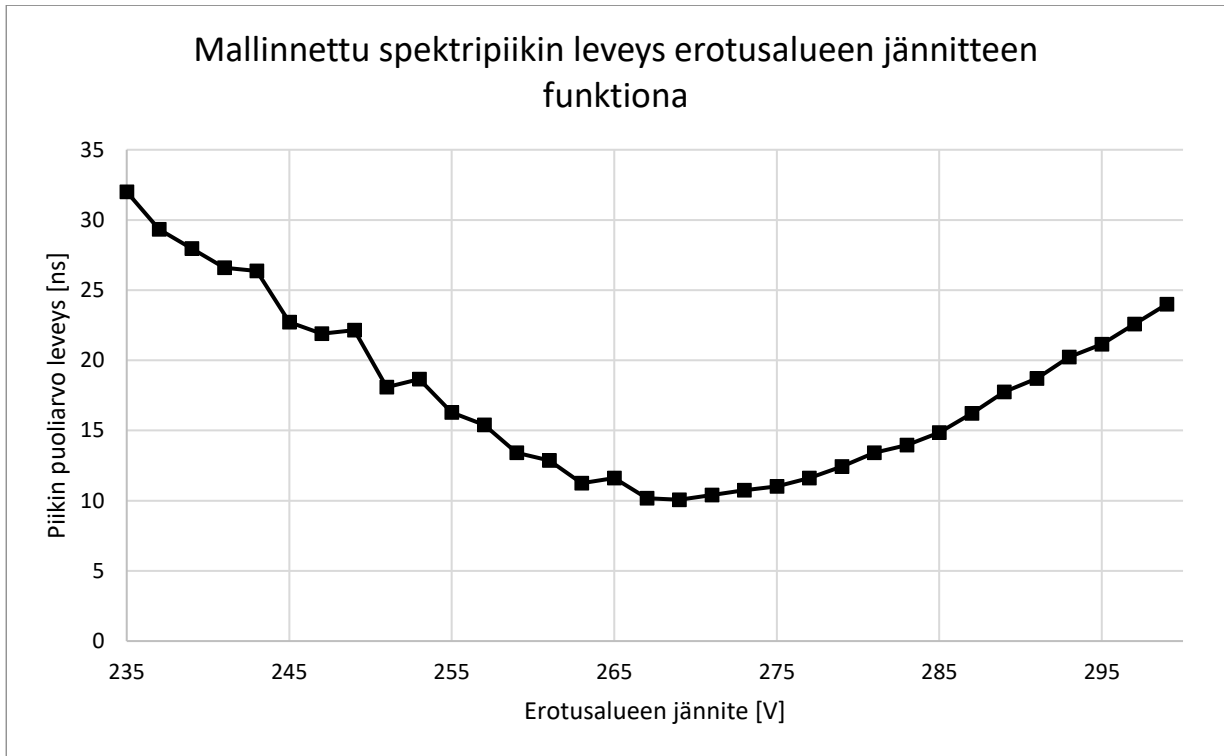
Mallinnuksen toimintaa testattiin useilla tavoilla ja yhtenä testinä oli paikkafokusoinnin toiminta, jota testattiin kattavimmin ja sen tulokset esitellään tässä. Voidaan olettaa, että mikäli paikkafokusointi toimii simuloitulla spektrillä odotetulla tavalla, niin se on hyvin vahva viite siitä, että myös simulaatio toimii odotetusti. Tätä testattiin useilla arvoilla, joiden perusteella voitiin havaita, että mallinnus antaa oikeassa suuruusluokassa olevia arvoja. Mallinnuksesta saatavat arvot voidaan sovittaa lähes täydellisesti mitattuihin arvoihin, mikäli ionisaatiopaikka ja vakiotermi  $C$  (yhtälö 6.1) valitaan sopiviksi (Taulukko 3). Mikäli mittaukset olisi tehty paikkafokusointiehto täyttäen, niin ionisaatiopaikan merkitys katoaisi ja todennäköisesti mallinnus vastaisi todellisia mittauksia huomattavan hyvällä tarkkuudella. On kuitenkin huomattavaa, että vaikka mallinnus näyttääkin antavan melko hyviä arvioita ionien lentoajoille, se ei kuitenkaan ole erityisen tarkka mallinnus massa-analysaattorista. Suurin puute mallinnuksessa on, ettei se mallinna sähkökenttää kolmiulotteisesti vaan olettaa sähkökentän muuttuvan tasaisesti  $x$ -akselin suunnassa. Tällöin se ei huomioi esimerkiksi linssin tuomaa sähkökenttää eikä mallinna sähkökentän epähomogeenisuutta.





Kuva 11. Kuvaan on mallinnettu  $N_2^+$  ja  $O_2^+$  ionien spektriipiikit eri erotusalueen jännitteillä. Ylhäällä vasemmalla erotusalueen jännite on 100V, oikealla 180 V. Alarivillä vasemmalla erotusalueen jännite on 345 V ja oikealla 265V. Näistä viimeisin täyttää paikkafokusointiehdon  $V_{AR}/V_{ER} \approx 9.85$ . Jokaisessa kuvaajassa kiihdytysalueen jännitteeksi on asetettu 2600V, ja ionisaatiopaikan keskipiste on asetettu 7,25 millimetrin etäisyydelle kiihdytysalueen reunasta. Ionisaatioiden oletetaan tässä leviävän x-suunnassa normaalijakauman mukaisesti, jonka keskihajonnaksi on asetettu 2 mm.

Kuvassa (Kuva 11) käy selkeästi ilmi kuinka spektriipiikkien leveys kasvaa huomattavan suureksi mikäli paikkafokusointiehto ei täyty ja samaan aikaan ionisaatioita tapahtuu laajajakolla alueella. Asiaa tarkasteltiin vielä hieman eri tavalla luomalla useita simuloituja spektrejä eri erotusalueen jännitteillä ja näistä spektriipiikin leveyden määritelmänä käytettiin osuimien aikajakauman keskihajontaa kerrottuna luvulla 2. Vaikka tämä ei ole aivan standardinmukainen tapa määrittää spektriipiikin absoluuttista leveyttä, se kuitenkin antaa hyvän kuvan, kuinka erotusalueen jännite vaikuttaa spektriipiikin leveyteen. Näistä tuloksista koostettiin taulukko ja taulukon arvoista piirrettiin kuvaaja. Näiden luomisessa käytettiin ionisaatiopaikan keskipisteenä erotusalueen keskikohtaa (7,25 mm kiihdytysalueen reunasta) ja ionisaatioalueen keskihajontana käytettiin 2,5 millimetriä, mikä on suhteellisen suuri hajonta. Jokaisen piikin mallintamiseen laskettiin 3200 ionin lentoaika. Spektriipiikin leveys yksinään myöskään ole täydellinen mittari, kun vertaillaan eri jännitteitä. On huomattavaa, että suuremmilla jännitteillä kokonaislentoaika lyhenee, jolloin myös spektriipiikit kapenevat.



Kuva 12. Spektriipiikin leveys eri erotusalueen jännitteillä.

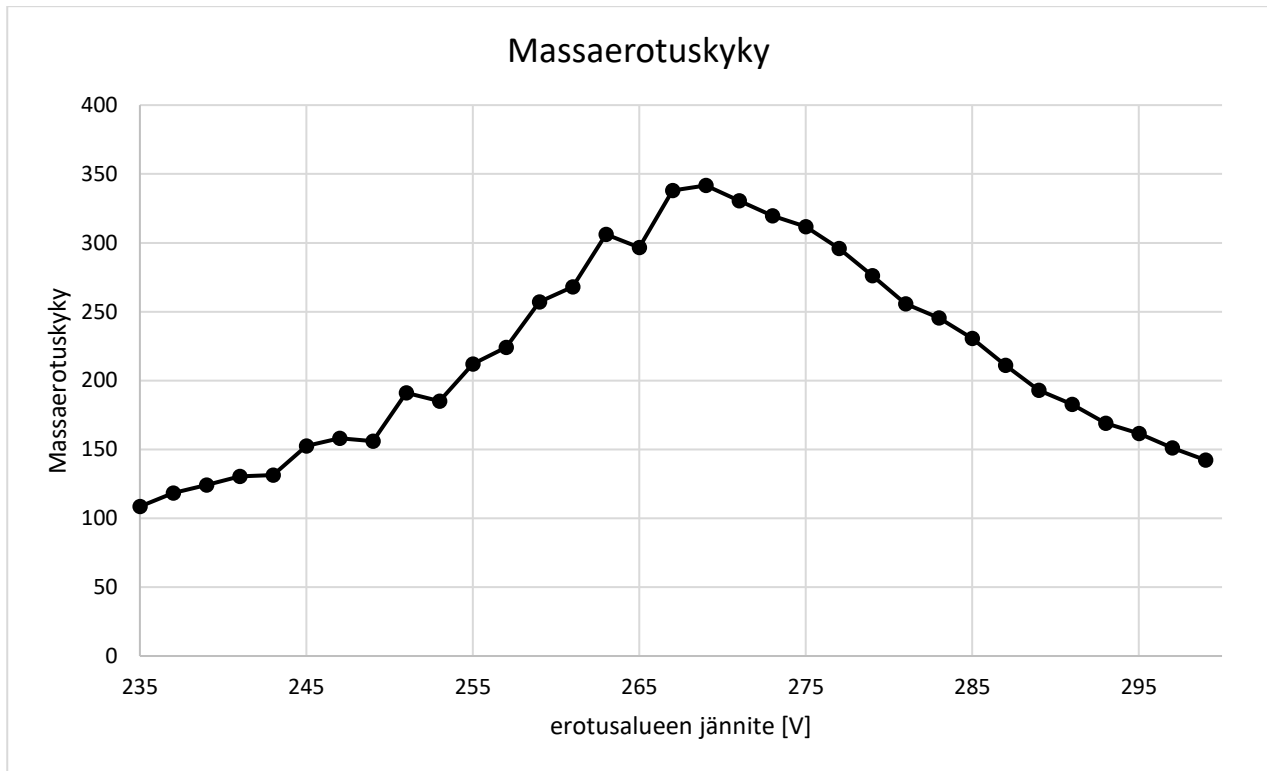
Edellisestä kuvaajasta voidaan havaita paikkafokusoinnin merkitys. Spektriipiikki näyttää olevan kapeimmillaan  $269 \pm 2$  voltin erotusalueen jännitteen kohdalla. Mallinnuksessa on käytetty 2600 voltin kiihdytysalueen jännitettä. Näin ollen tämän perusteella saadaan hieman pienempi  $U_{AR}/U_{ER}$  -suhde kuin matemaattisesti laskettuna saadaan. Matemaattisesti tämä oli määritelty arvoon 9,85 [8] ja tämän mallinnuksen perusteella arvoksi saadaan:

$$\frac{U_{AR}}{U_{ER}} = \frac{2600V}{269V} = 9,67 \quad (6.15)$$

Toisaalta on huomioitavaa, ettei spektriipiikin leveys yksinään kerro täysin tarkasti laitteiston erotuskykyä, sillä lentoaikaspektrometrissä on oleellista suhteuttaa piikin leveys lentoaikaan ja koska tämä testi ajettiin useilla eri erotusalueen jännitteillä, niin myös ionien keskimääräinen lentoaika (spektriipiikin paikka) vaihtelee eri jännitteillä. Näin ollen edellistä kuvaajaa tarkempi arvio optimaalisesta erotusalueen jännitteestä saadaan tutkimalla millaisen massaerotuskyvyn mallinnus antaa eri erotusalueen jännitteillä. Tämä on määritelty yhtälöllä:

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{T}{2\Delta T} \quad (6.16)$$

Tätä tarkastelua varten mallinnuksessa laskettiin myös ionien lentoajan keskiarvo, jota käytettiin määrittämään spektriipiikin paikka, jonka perusteella saatiin aika  $T$ . Tämän lisäksi  $\Delta T$ :n arvona käytettiin spektriipiikin leveyttä, joka oli määritelty aikaisemmin kuvatulla tavalla. Arvo taulukoitiin ja niiden perusteella piirrettiin kuvaaja.



Kuva 13. Massaerotuskyky erotusalueen jännitteen funktiona. Kiihdytysalueen jännitteenä on tässä käytetty 2600 voltia.

Edellisestä kuvaaja vaikuttaa antavan saman tuloksen kuin pelkän spektriipiikin leveyden tarkastelu, joskin aavistuksen selkeämmin. Näiden perusteella voidaan todeta, että mallinnuksen antama tulos poikkeaa hieman matemaattisesti lasketusta, mutta ei kovin paljoa. Mallinnuksessa käytetyllä 2600 V kiihdytysalueen jännitteellä optimaalinen erotusalueen jännite on noin 264 voltia, joten saatu tulos poikkeaa siitä noin 5 voltia. Tämän tuloksen perusteella simulaatio on käyttökelpoinen apuväline spektrin tulkitsemiseksi, sillä laitteiston rakenteen, sähkökentän epähomogeenisuuden ja mahdollisten satunnaisten tekijöiden vuoksi optimaalista erotusalueen jännitettä ei voi määritellä 5 voltin tarkkuudella, vaan optimaalinen arvo täytyy käytännön mittauksissa etsiä huomattavasti  $\pm 5$  voltia laajemmalla alueella kulloisillakin laitteen asetuksilla ja kokoonpanoilla.

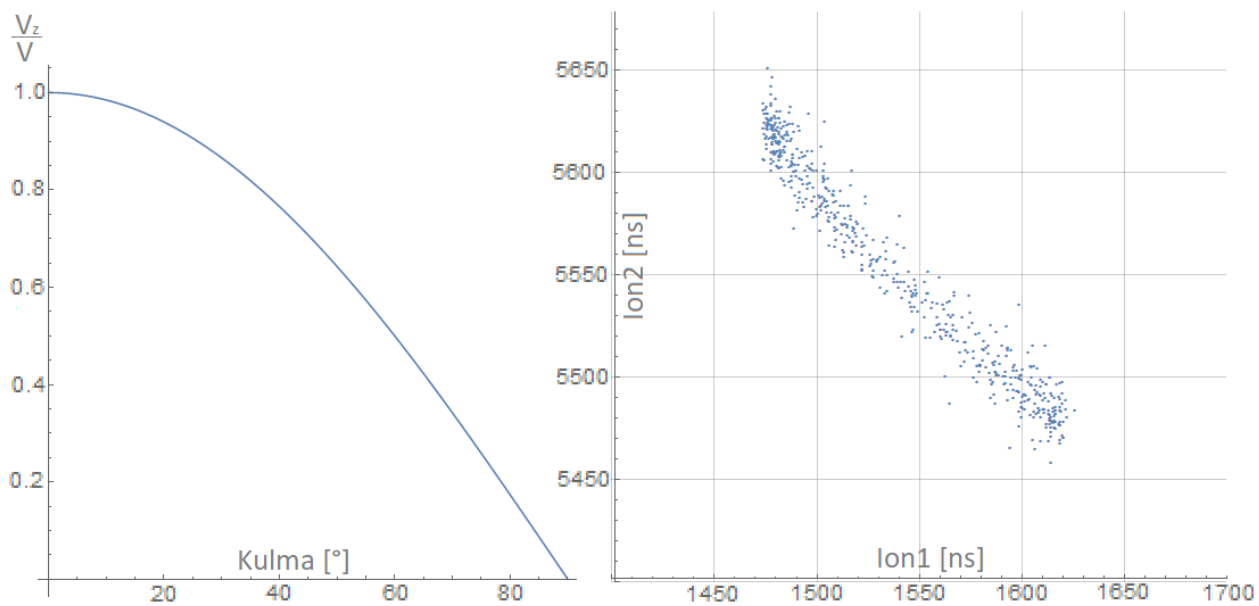
## 6.5. Fragmenttien massa-analysaattorin suuntaisen nopeuskomponentin

### tilastollinen jakauma ja sen vaikutus koinvidenssispektrin syntyyn

Mallinnettuja koinvidenssispektrejä tutkiessa havaittiin ilmiö, jossa koinvidenssit painottuivat kuvaajan päiden alueelle, mikäli fragmentaatioprosessissa vapautuva energia on aina jokin tietty arvo. Tätä epäiltiin aluksi virheeksi mallinnuksessa, mutta tarkemmassa tarkastelussa se osoittautui todelliseksi tilastolliseksi ilmiöksi. Vastaava ilmiö on havaittavissa myös tutkimuksessa ” *New electron-ion coincidence setup: Fragmentation of acetonitrile following N 1s core excitation*” [32]. Ilmiö on seurausta siitä, että fragmenttien alkunopeuden spektrometrin suuntainen komponentti saa arvon  $v_z = v * \cos(\theta)$  (yhtälö 3.20<sup>viii</sup>), missä  $v$  on kokonaisalkunopeus ja kulma  $\theta$  on se kulma, jolla alkunopeus poikkeaa massa-analysaattorin suuntaisesta komponentista. Yhtälöstä voidaan huomata, että mikäli kulma  $\theta = 0$ , niin alkunopeus on pelkästään massa-analysaattorin suuntaista. Toisaalta voidaan huomata, että suhteellisen suurikin muutos kulmassa muuttaa vain hieman massa-analysaattorin suuntaista komponenttia. Esimerkiksi 30° poikkeutuksella  $v_z$  on noin 87% alkunopeudesta  $v$  (Kuva 14). Tämän vuoksi fragmenttien massa-analysaattorin suuntainen komponentti saa tilastollisesti enemmän maksimiarvon lähellä olevia arvoja kuin nollan lähellä olevia arvoja, vaikka alkunopeuden suunta on satunnainen. Tämän seurauksena myös koinvidenssikuvajien pisteet painottuvat enemmän kuvaajien reunoille. Asiaa on havainnollistettu alla olevassa kuvassa. Koska fragmentit saavat vastakkaissuuntaiset nopeudet ja massa-analysaattorin suuntainen komponentti riippuu vain alkunopeuden suunnan ja massa-analysaattorin suuntaisen akselin kulman itseisarvosta, riittää alkunopeuden massa-analysaattorin suuntaisen komponentin tarkastelu kulmaväliltä  $[0^\circ, 90^\circ]$ .

---

<sup>viii</sup> Tässä käsitellään asiaa nopeuden avulla toisin kuin yhtälössä 3.20, jossa asiaa käsitellään liike-energian avulla. Sen avulla käsiteltynä  $\cos(\theta)$  muuttuu muotoon  $\cos^2(\theta)$



Kuva 14. Vasemmassa kuvassa on esitetty fragmenttien massa-analysaattorin suuntaisen nopeuskomponentin arvo suhteessa kokonaisalkunopeuteen kulman funktiona. Oikealla on mallinnettu koinvidenssispektri, jossa fragmentaatioprosessissa vapautuva energia on vakio. Spektristä voidaan havaita koinvidenssien painottuvan kuvaajan päiden alueelle.

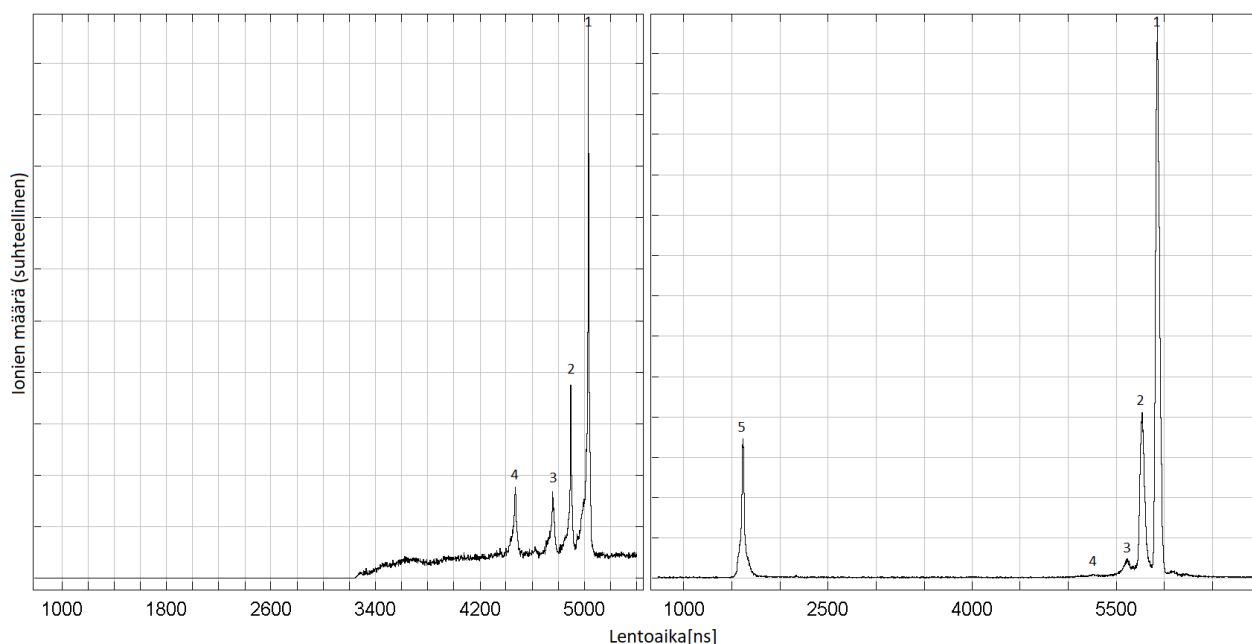
## 7. Spektrimittaukset

Pulssituslaitteen avulla mitattiin useita spektrejä, jotta voitiin varmistua laitteen toimivuudesta. Spektrimittauksissa pääpaino oli ioni-ioni –koinsidenssimittauksissa. Suurin osa testimittauksista suoritettiin mittaamalla huoneilman spektriä. Tämä antoi hyvää tietoa spektrometrin toiminasta, sillä ilmasta saadaan selkeät typpi- ja happimolekyylin spektriipiikit ja niiden muotoa on helppo verrata aikaisempiin mittauksiin. Näiden mittausten avulla etsittiin sopivat asetukset laitteeseen ja kun ne oli löydetty, varsinaiset mittaukset tehtiin vedellä ja etanolilla. Mittausten pääasiallisena tarkoituksena oli demonstroida pulssitetun elektronilähteen kykyä tuottaa dataa. Tämän vuoksi etanolin osalta käsittely painottuu mittaustulosten esittelyyn ja mittausten tulkinta on hyvin pintapuolista. Veden mittauksia tulkittiin sen sijaan tarkemmin, koska oli tärkeää myös osoittaa kappaleessa 6.4 esitellyn mallinnuksen kyky antaa tietoa mitatusta spektristä ja verrata tätä tietoa aikaisemmin mitattuun tietoon veden fragmentaatioprosesseista.

### 7.1. Pulssitetun ja jatkuvan elektronisuihkun erot käytännön mittauksissa

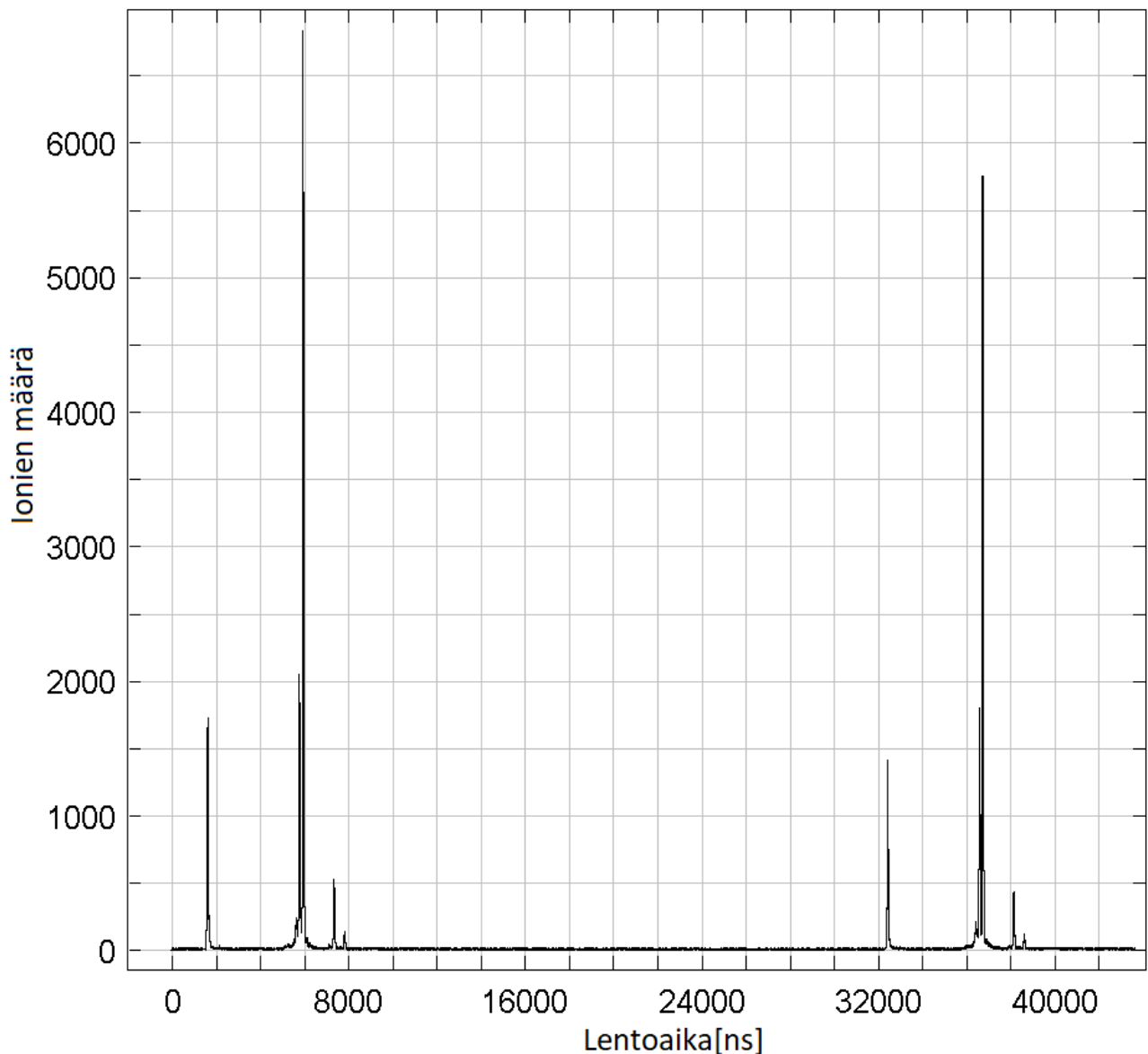
Aikaisemmat vertailut jatkuvan elektronisuihkun ja pulssitetun elektronisuihkua välillä on tehty lähinnä periaatteellisten erojen kautta (kappaleet 3.1.4 - 3.1.6). Tässä tarkastellaan vielä, millaisia eroja näillä on käytännön mittauksissa.

Projektin ensimmäinen tavoite oli vähentää mittauksissa esiintyvää taustakohinaa. Tämä onnistui pitkälti odotusten mukaisesti (Kuva 15). Tämän lisäksi pulssimuotoisen elektronisuihkun suurena etuna oli erotusalueen pulssin synnyttämän häiriön poistuminen spektristä, mikä mahdollisti vetyjen mittaamisen. Pulssimuotoisen elektronisuihkun käytön suurimmat ongelmat liittyivät lähinnä laitteen asetusten hakuun, joka vaati suurempaa tarkkuutta kuin jatkuvan elektronisuihkun käyttö. Toinen pulssitetun elektronisuihkun ongelma oli hieman leveämmät spektriipiikit. Tämä mahdollisesti oli seurausta vaikeudesta löytää sopivia asetuksia. Toinen vaihtoehto spektriipiikkien levenemiselle on elektronisuihkun käyttäytyminen. Ei voitu sulkea pois mahdollisuutta, että elektronisuihku ei käyttäydy yhtä ”siististi” kuin simulaatiot antavat ymmärtää ja elektronipulssit pitenevät tämän seurauksena.



Kuva 15. Vasen spektri on mitattu käyttämällä jatkuvaa elektronisuihkua. Oikeanpuoleisen spektrin mittauksessa on käytetty pulssitettua elektronisuihkua. Voidaan havaita, että oikeanpuoleisen spektrin taustakohina on hyvin alhainen verrattuna vasemmanpuoleiseen. Vasemmanpuoleinen spektri alkaa vasta 3200 ns:n kohdalta, sillä erotusalueen pulssi luo häiriön spektrin alkuun, joka täytyy leikata pois. Tämä estää vedyn näkemisen. Oikeanpuolimmaisessa spektrissä mittaus alkaa 0 ns kohdalta, jolloin noin 1600 ns:n kohdalle asettuva vety tulee näkyviin. Pulssitetun elektronisuihkun avulla tehdyissä mittauksissa ongelmana on piikkien leveneminen. Piikkien leveys on kuitenkin vielä riittävän kapea, jotta yhden massayksikön ero on selkeästi erotettavissa toisistaan. Spektriin on numeroitu ionin perusteella: 1 =  $\text{H}_2\text{O}^+$ , 2 =  $\text{OH}^+$ , 3 =  $\text{O}^+$ , 4 =  $\text{N}^+$  ja 5 =  $\text{H}^+$ . Spektripiikkien hieman erilaiset suhteet johtuvat eri testijärjestelyistä. Molemmista mitattiin vettä, mutta vasemman puoleisessa kuvaajassa näytteen seassa oli enemmän ilmaa, jonka seurauksena  $\text{O}^+$  ja  $\text{N}^+$  piikit ovat suuremmat.

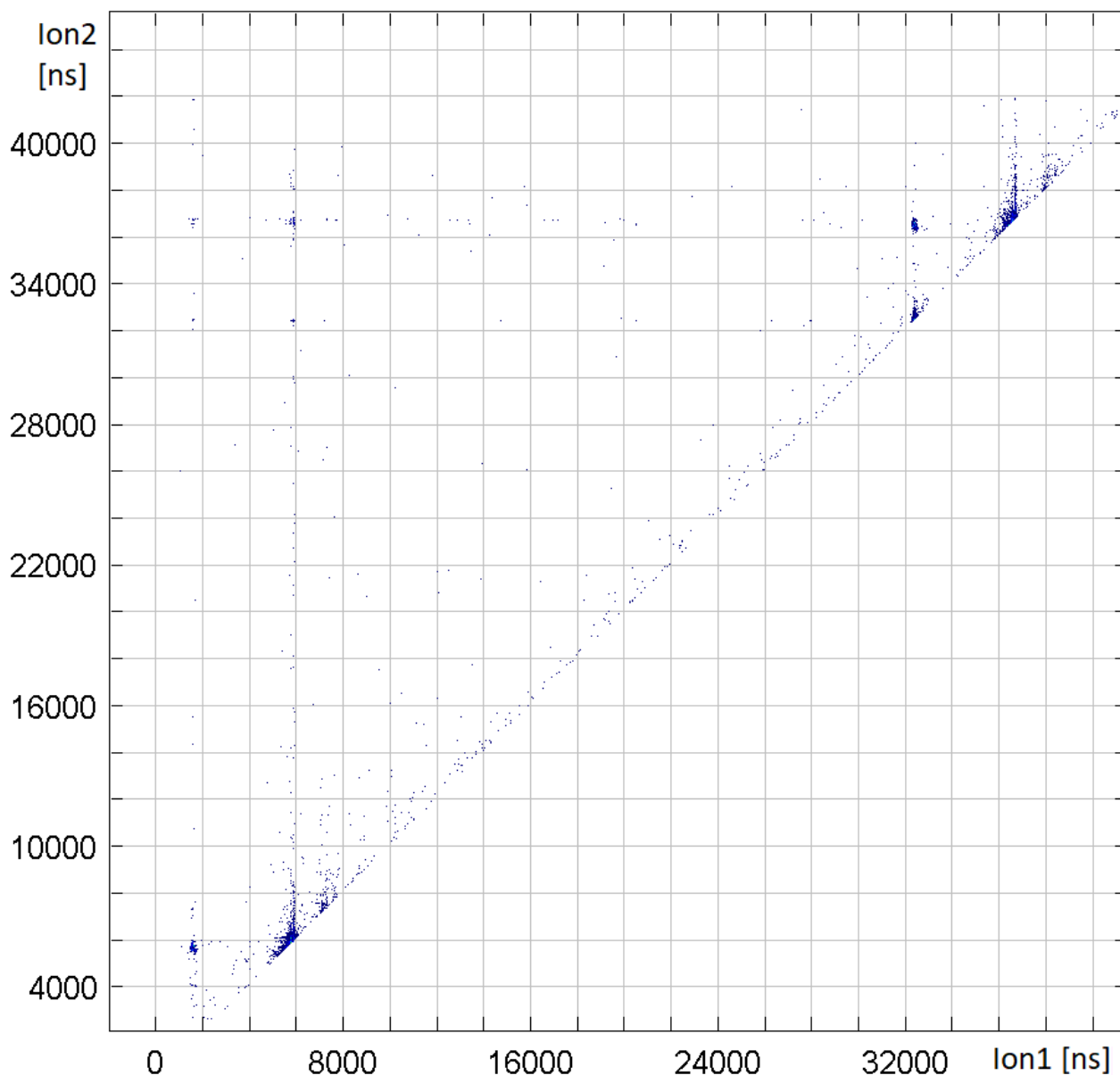
Kappaleessa 4.4 mainittiin, että yhden pulssijakson aikana syntyy kaksi elektronipulssia (Kuva 16): deflektiolevyn jännitteen noston yhteydessä ja deflektiolevyn jännitteen laskun yhteydessä. Molemmat pulssit muodostavat oman spektrinsä (Kuva 16) ja tätä voi käyttää hyväksi spektrin tarkastelussa.



*Kuva 16. Kuvassa veden mittauksen yhteydessä otettu tuplaspektri. Kuvan 15 oikeanpuoleinen spektri on zoomattu tämän spektrin ensimmäisistä piikeistä. Näissä mittauksissa jännitelähteen asetuksiin oli määritetty 30000 ns aika, jonka jännitelähde pitää pulssia ylhäällä ja jonka jälkeen elektronisuihku palaa uudestaan raon yli synnyttäen uuden pulssin. Tämän vuoksi yhteen mittaukseen syntyy kaksi lähes identtistä spektriä, joista toinen on siirtynyt noin 30000 ns.*

Molemmat syntyneet spektrit synnyttävät myös koinvidenssispektrin, jossa on molempien spektrien koinvidenssikuvajaajat yhdessä spektrissä (Kuva 17). Tämän avulla on mahdollista saada viitteitä ”false-coincidence” osumien määrästä spektrissä.





Kuva 17. Kuvassa koincidenssispektri, joka muodostuu kahden eri spektrin avulla. Vasemman yläkulman koincidenssit eivät voi olla samasta prosessista peräisin, joten ne ovat niin sanottuja "false-coincidence" osumia. Näiden määrää voidaan käyttää apuna määritettäessä, kuinka puhdasta spektri on.

## 7.2. Vesi

Veden ja etanolin mittauksia varten valmistettiin erillinen näytteenyöttökomponentti. Se koostui spektrometriin asennettavasta putkesta, joka oli yhdistettynä venttiiliin. Venttiilin takana oli suljettava tila näyteaineelle. Tällaisen järjestelyn avulla näytettä oli mahdollista vaihtaa ilmaamatta tyhjiössä toimivaa spektrometriä. Näytteen asettamisen jälkeen ilma pyrittiin imemään mahdollisimman hyvin pois näytilasta. Tämä olisi onnistunut paremmin, mikäli näytekammion vesi

olisi jäädytetty ensin kiinteään muotoon. Tätä toimenpidettä ei kuitenkaan tehty, sillä pienestä määrästä happea ja typpeä ei tässä oletettu olevan haittaa. Tämän lisäksi hapen ja typen spektriviivoja voidaan käyttää spektrin kalibroinnissa. Mittauksissa käytettiin seuraavia asetuksia:

*Taulukko 1. Spektrometrin asetukset spektrimittauksissa.*

Mittauksissa käytetyt asetukset:	
Elektronin energia	4000 eV
Staattinen deflektiolevy	60 V
Pulssitettu deflektiolevy	200 V
Erotusalueen jännite	60 V
Vapaan lentomatkan alueen jännite	2600 V
MCP-jännite	2100 V
Linssin jännite	1600 V

### 7.2.1. Vesimolekyylin fragmentaatio

Vesimolekyyli koostuu kahdesta vetyatomista ja yhdestä happiatomista. Vetyatomien väliseksi kulmaksi molekyylissä ilmoitetaan kirjallisuudessa arvo  $104,5^\circ$ . Koska molekyyli koostuu kolmesta atomista, se voi myös hajota usealla tavalla. Artikkelissa ”Kinematics and dissociation dynamics of a water molecule under the impact of 10 keV electrons” [33] esitellään viisi erilaista hajoamiskanavaa, jotka on esitelty alla olevassa taulukossa.

*Taulukko 2. Hajoamiskanavien suhteelliset intensiteetit käytettäessä 10 keV elektroneja ja teoreettiset koinvidenssikuvaajien kulmakertoimet [33].*

Hajoamiskanava	Suhteellinen intensiteetti (%)	s(i)	s(d)
$H^+ + OH^+$	34,7	-	-
$H^+ + O^+ + H$	36,9	-0,94	-1,0
$H^+ + H^+ + O$	24,7	-17,0	-1,0
$H^+ + O^{2+} + H$	3,2	-0,47	-0,50
$H^+ + H^+ + O^+$	0,5	-	-

Edellisessä taulukossa termi s(d) tarkoittaa koinvidenssikuvaajan kulmakerrointa, mikäli kolmeen osaan hajoaminen tapahtuu siten, että ensin molekyyli hajoaa neutraaliin fragmenttiin ja kahdesta atomista koostuvaan vähintään kaksinkertaisesti ionisoituneeseen fragmenttiin, joka hajoaa edelleen kahdeksi ioniksi. Termi s(i) tarkoittaa prosessia, jossa molekyyli hajoaa kahteen varautuneeseen fragmenttiin, joista toinen hajoaa vielä neutraaliin ja varautuneeseen osaan. Taulukon ensimmäisen

hajoamiskanavan koinssidenssikuvaajan kulmakerroin voidaan laskea yhtälöstä 6.11, jonka perusteella sen kulmakertoimeksi saadaan -1.

### 7.2.2. Mallinnuksen käyttö mittausten tulkinnassa

Edellisessä kappaleessa esiteltyjen koinssidenssikuvaajien kulmakertoimien yhteydessä on syytä muistuttaa, että tässä työssä mittaukset tehtiin spektrometrin asetuksilla, joissa paikkafokusointiehto ei täyttynyt. Tämä voi muuttaa hieman kulmakerrointa (Kuva 27: Vasen spektri alhaalla), joten kulmakertoimen teoreettinen arvo määriteltiin myös käyttämällä myös koinssidenssispektrin mallinnukseen valmistettua ohjelmaa. Mallinnuksen avulla kulmakerroin määriteltiin siten, että mallinnukseen määriteltiin spektrometrin asetukset, sekä mitatusta spektristä laskettu vakiotermi  $c$ . Tämän jälkeen mallinnettiin kalibroinnissa käytetyn  $O_2^+$ -ionin lentoaikaa ja etsittiin tämän avulla ionisaatiopaikan keskipiste. Tulokseksi saatiin 7,5 mm kiihdytysalueen reunasta. Etsiminen tapahtui syöttämällä muutamia erilaisia arvoja ionisaatiopaikaksi ja ajamalla simulaatio ja katsomalla täsmääkö kyseisten ionien lentoajat mitattuihin arvoihin. Tämän jälkeen mallinnus ajettiin vielä kahden muun ionin massalla ja varmistettiin sillä, että mallinnetut lentoajat vastaavat mitattuja. Seuraavassa taulukossa on esitetty mallinnetut ja mitatut arvot.

*Taulukko 3. Voidaan huomata, että mallinnuksesta saadut tulokset poikkeavat hyvin vähän mitatuista arvoista, joten mallinnus vaikuttaa kuvaavan spektrometrin toimintaa riittävän luotettavasti.*

Ioni:	Mitatettu lentoaika[ns],	Mallinnettu lentoaika[ns]
$O_2^+$	7814	7819
$H_2O^+$	5926	5926
$N_2^+$	7324	7328

Jotta simuloituja ja mitattuja koinssidenssikuvaajia voitiin luotettavasti vertailla, oli myös simuloidun spektrin spektriipiikkien leveys saatava vastaamaan mitattua spektriä. Tämä toteutettiin käyttämällä erilaisia hajontoja ionisaatiopaikalle. Parhaiten simuloitu spektri vastasi mitattua, kun ionisaatiopaikan hajontaa kuvattiin normaalijakaumalla, jonka keskihajontana käytettiin lukemaa 0,3 mm. Tämä oli yllättävän pieni lukema, sillä se tarkoittaa että n. 95% ionisaatioista tapahtuu 1,2 mm vaihteluvälin sisällä. Toisaalta tämä ei ole yllätys, sillä elektronisuihku ohjattiin kahden 0,6 mm raon läpi, joten elektronisuihku oli todennäköisesti hyvin kapea, mutta samalla on huomattava, että elektronisuihku kaartaa erotusalueen sähkökentässä. Tämän vuoksi on oletettavaa, että näytekaasu

onnistuttiin syöttämään suhteellisen kapeana suihkuna näytealueelle, jolloin elektronisuihku törmää vain lyhyellä matkalla näytekaasuun, eikä elektronisuihkun kaareutuminen ehdi aiheuttaa tällä matkalla ongelmia.

Edellä mainittuihin ionisaatiopaikkaan ja sen hajontaan on kuitenkin syytä suhtautua hieman kriittisesti. Myös muut tekijät vaikuttavat spektrioppiikkien paikkaan ja leveyteen. Tämän vuoksi edellä mainittuja arvoja voidaan pitää vain suuntaa antavina arvioina kyseisistä arvoista ja ne tulee ymmärtää tässä tilanteessa ennemminkin kalibroititermeinä, jotka sisältävät useita spektrometrin toimintaan liittyviä tekijöitä. Näiden termien perimmäinen tarkoitus on saada spektri vastaamaan mitattua ja oikeutus näiden käytölle saadaan vasta ohjelman kyvystä ennustaa asioita. Tämän vuoksi kalibroinnin jälkeen ohjelma on ehdottomasti testattava ionilla, joka ei ole fragmentoituneen molekyylin osa ja jota ei ole käytetty kalibroinnissa.

Kalibroinnin jälkeen mallinnuksella simuloitiin koinvidenssispektrejä, joista määritettiin kulmakerroin Mathematican komennolla ”LinearModelFit”. Kulmakertoimen määritykset tehtiin kolmesta koinvidenssikuvaaajasta, sillä vain nämä kolme olivat helposti määritettävissä mittaustuloksista. Tässä työssä käsiteltävät koinvidenssikuvaaajat ovat:  $H^+ + OH^+$ ,  $O^+ + H^+ + H$  ja  $O^{2+} + H^+ + H$ . Näistä kahdessa ensimmäisessä fragmentaatio on mahdollisesti seurausta prosessista, jossa ionisaatiossa käytettävä elektroni ionisoi vesimolekyylin happiatomin K-kuorelta elektronin. K-kuoren aukko paikkautuu ulkokuoren elektronilla ja tässä vapautuva energia siirtyy toiselle ulkokuoren elektronille, joka poistuu molekyylistä jättäen jäljelle kaksinkertaisesti ionisoituneen molekyylin, joka fragmentoituu. Viimeisin fragmentaatio on todennäköisesti seurausta muuten samanlaisesta prosessista, mutta L-kuoren ja K-kuoren välisessä siirtymässä vapautuva energia aiheuttaa kahden elektronin poistumisen molekyylistä, jolloin jäljelle jää kolminkertaisesti ionisoitunut molekyyli, joka fragmentoituu (Kappale 2.5).

Mallinnusta käytettiin mittausten tulkinnessa tiettyä prosessia noudattaen. Tässä on esitelty prosessi pääpiirteittäin, kuten se tehtiin tämän työn yhteydessä.

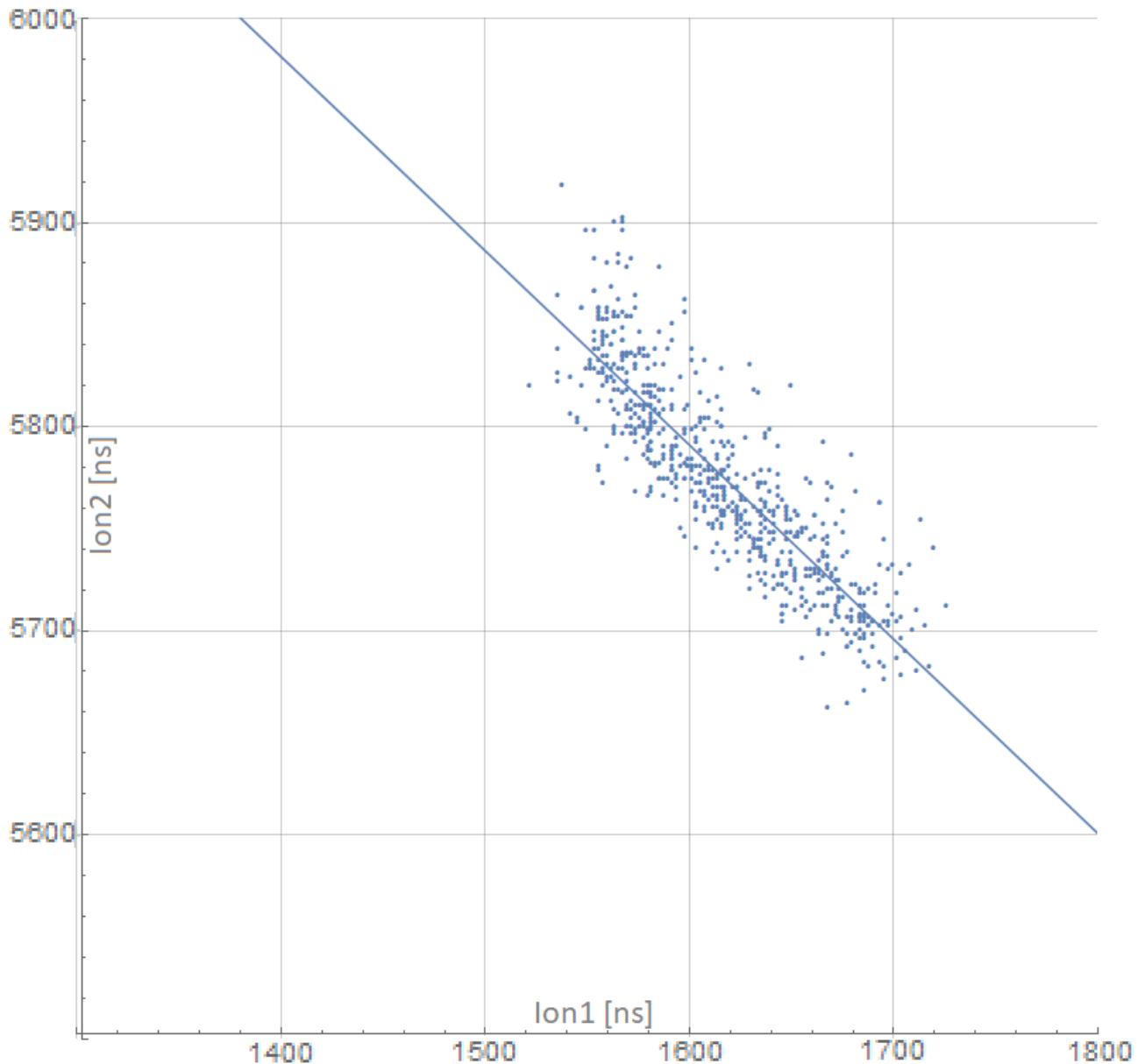
1. Simulaation kalibrointi
  - 1.1. Määritetään mitatun spektrin avulla spektrin vakiotermi  $c$ .
  - 1.2. Asetetaan arvo  $c$  simulaatioon, mittauksissa käytetyt jännitteet, sekä kalibroinnissa käytettävien ionien massat ja varaukset. Tässä on syytä käyttää ioneja, jotka eivät ole fragmentoituneet ionisaation yhteydessä. Esimerkiksi  $N_2^+$  ja  $O_2^+$  ovat sopivia.
  - 1.3. Ajetaan ohjelma läpi edellä määritetyillä arvoilla ja tutkitaan siitä niiden molekyylien lentoaikoja, joita käytettiin  $c$ : arvon määrittämiseen.
  - 1.4. Mikäli lentoajat eivät täsmää mitattuun, ajetaan simulaatio eri ionisaatiopaikan arvoilla läpi, ja haarukoidaan paikka, jossa ionisaatio tapahtuu. Asetetaan parhaiten spektriviivojen paikkaa vastaava ionisaatiopaikan arvo mallinnukseen.
  - 1.5. Tutkitaan mitatusta spektristä piikkien leveyttä ja ajetaan ohjelma läpi erilaisilla ionisaatiopaikan hajonnoilla ja valitaan niistä arvo, jolla mallinnettu piikin leveys vastaa parhaiten mitattua.
  - 1.6. Tarkistetaan mallinnuksen toiminta mallintamalla jotain todellisesta spektristä löytyvää ionia, jota ei ole käytetty kalibroinnissa.
2. Koinssidenssikuvaajan mallintaminen
  - 2.1. Asetetaan tutkittavien fragmenttien massat ja varaukset mallinnukseen
  - 2.2. Mikäli kyseessä on molekyylin hajoaminen kahteen osaan:
    - 2.2.1. Ajetaan simulaatio useita kertoja läpi erilaisilla vapautuvan kineettisen energian arvoilla ja sen jakaumilla ja verrataan saatuja tuloksia mitattuun spektriin. Valitaan parhaiten sopiva arvo ja jakauma.
  - 2.3. Mikäli kyseessä on molekyylin hajoaminen kolmeen osaan, joista kaksi on ionisoituneita.
    - 2.3.1. Asetetaan ionisoituneiden fragmenttien massat ja varaukset mallinnukseen.
    - 2.3.2. Haarukoidaan käyttämällä pienehköä ioniparien määrää kulmakertoimen suuntainen hajonta ja jakauma kokeilemalla eri arvoja varautuneiden fragmenttien irtoamisessa vapautuvaksi energiaksi ja energian jakaumaksi. Valitaan arvot, jotka vastaavat parhaiten mitattua.
    - 2.3.3. Haarukoidaan pienehköllä ionimäärällä neutraalin fragmentin vapautumisessa energia ja sille jakauma kokeilemalla eri energioilla ja energiajakaumilla ja tutkimalla koinssidenssikuvaajan hajontaa kulmakertoimen normaalin suunnassa. Valitaan arvot, joka vastaavat parhaiten mitattua.
    - 2.3.4. Mikäli molekyylin rakenne antaa viitteitä, että fragmenttien saamien nopeuksien suunta on riippuvainen toisistaan ja mallinnetun spektrin kulmakerroin poikkeaa selkeästi mitatusta (kuten vesimolekyylin tapauksessa), ajetaan ohjelma läpi erilaisilla hajoamiskulman arvoilla (Kuva 22) ja etsitään tuloksiin sopiva kulma. Koska myös kohdat 2.3.2. ja 2.3.3. voivat vaikuttaa kulmakertoimeen palataan tässä kohtaan 2.3.2 ja suoritetaan prosessi uudestaan suuremmalla määrällä ionipareja.

### 7.2.3. Mittaustulokset



Koinsidenssimittausten käsittely suoritettiin niin ikään Mathematica-ohjelmistolla. Spektrit tallennettiin ensin CoboldPC-ohjelmistosta [34] tekstitiedostoiksi, jonka jälkeen spektri käsiteltiin Mathematican avulla. Käsittely onnistui melko suoraviivaisesti rajaamalla spektristä  $H^+ + OH^+$  osuus ja laskemalla kulmakerroin kuvaaja perusteella. Ainoa tulkinnanvarainen seikka tässä oli, kuinka rajata spektriä mahdollisimman sopivasti. Spektri ei ollut täysin puhdasta ja siinä oli jonkin verran ”false-coincidence” osumia. Näiden lisäksi myös  $H_2O \rightarrow O^+ + H^+ + H$  hajomiskanavan koinsidenssit tulivat osittain todella lähelle  $OH^+ + H^+$ -kuvaajaa ja rajanveto näiden välille oli hieman tulkinnanvaraista. Tämän vuoksi kuvaaja jouduttiin rajaamaan jossain määrin mielivaltaisesti. Kulmakerroin määriteltiin muutamalla erilaisella rajauksella ja näistä laskettiin keskiarvo, jota käytettiin lopullisena tuloksena. Virhearvio saatiin suurimmasta poikkeamasta kulmakertoimien keskiarvosta. Mitatun koinsidenssikuvaajan kulmakertoimeksi saatiin (alaindeksi viittaa sanaan: mitattu):

$$k_m = -0,94 \pm 0,04$$



Kuva 18. Mitattu  $H_2O \rightarrow H^+ + OH^+$  koinvidenssikuvaaja. Kyseisellä rajauksella kuvaajan kulmakertoimeksi määritettiin  $-0,95 \pm 0,03$ .

Mitattu kulmakerroin poikkeaa hieman yhtälön 6.11 antamasta tuloksesta (-1), mutta toisaalta aikaisemmin todettiin, että paikkafokusointiehto ei täytynyt työssä käytetyillä asetuksilla ja tällä on mahdollisesti vaikutusta kulmakertoimeen. Tämän vuoksi kyseistä spektriä simuloitiin useita kertoja ja pyrittiin löytämään arvot, joilla simuloitu spektri vastaa mahdollisimman hyvin tutkittavaa spektriä. Simulaatio oli jo aikaisemmin kalibroitu vastaamaan mitattuja lentoaikoja niiden ionien suhteen, jotka eivät olleet peräisin fragmentaatioprosessista. Näiden tiedettiin käyttäytyvän simulaatiossa hyvin todenmukaisesti. Tämän vuoksi on oletettavaa, että myös fragmentaatioprosessin

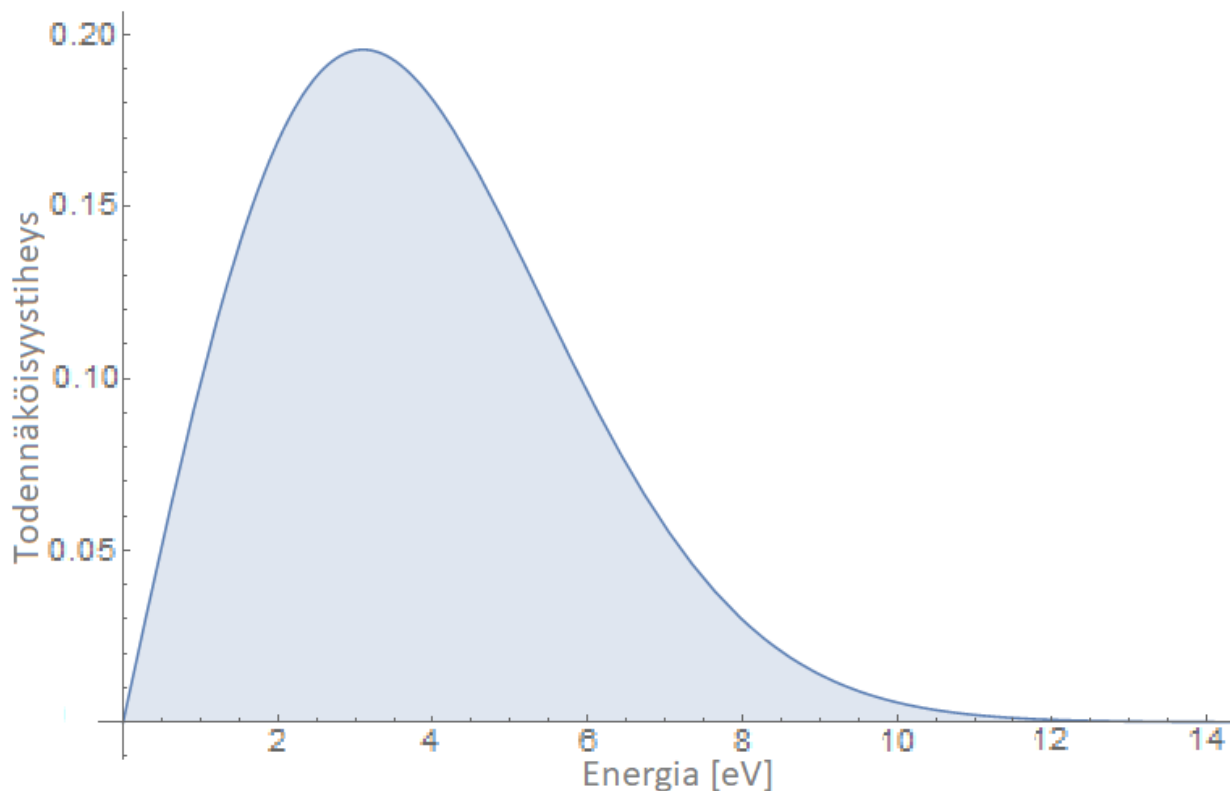
yhteydessä syntyvät ionit käyttäytyvät simulaatiossa todenmukaisesti, kun niille määritetään ensin simulaatioon energia, joka vapautuu fragmentoitumisen yhteydessä. Lähtötietoina oli, että tässä prosessissa vapautuva energia on muutaman eV luokkaa ja tämän perusteella simulaatioon lähdettiin syöttämään erilaisia vapautuvan kineettisen energian arvoja ja vertaamaan syntyviä spektrejä mitattuihin. Ensimmäinen ongelma simuloidussa spektrissä oli, että koinsidenssit vaikuttivat painottuvan aavistuksen enemmän syntyvän koinsidenssikuvaaajan pätyihin verrattuna mitattuun spektriin. Alunperin mallinnus oletti fragmentaatioprosessissa vapautuvaksi energiaksi yhden tietyn arvon, mikä vähentää kuvaajan keskialueille tulevien koinsidenssien määrää (kappale 6.5). Tämän vuoksi mallinnukseen lisättiin komento, joka antaa vapautuvalle energialle satunnaisen arvon. Satunnaisluville kokeiltiin muutamia erilaisia tiheysfunktioita ja niistä parhaiten mitattua tulosta vastasi rayleigh-jakauma, joten tätä päädyttiin käyttämään. Tässä tapauksessa kyseistä jakaumaa ei pidä ymmärtää tarkkana kuvauksena fragmenttien energiajakaumasta, vaan apuvälineenä mallinnuksessa. Kyseinen tiheysfunktio on muodoltaan samankaltainen kuin mitattu jakauma [33]. Koinsidenssispekttriä simuloitiin tämän tiheysfunktion avulla useilla skaalauskerroimilla  $\sigma^{\text{ix}}$ . Parhaiten mitattua spektriä vastasi skaalauskerroin  $\sigma = 3,1$  (Kuva 19). Vapautuvaa energiaa kuvaava skaalauskerroin vaikuttaa tässä tapauksessa vain syntyvän kuvaajan kulmakertoimen suuntaiseen hajontaan. Virherajana skaalauskerroimelle pidettiin sitä arvoa, jossa kuvaajan hajonta poikkesi selkeästi mitatusta. Tällä tavoin skaalauskerroimeksi saatiin määritettyä arvo  $3,1 \pm 0,4$ . Tämän avulla voidaan laskea vapautuvalle kineettiselle energialle (KER, kinetic energy release) mediaaniarvo:

$$\epsilon_{KER} = 3,9 \text{ eV} \pm 0,6 \text{ eV}$$

---

<sup>ix</sup> Funktio on muotoa  $f(x, \sigma) = \frac{x}{\sigma^2} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}$ . Mediaaniarvo  $\mu(X) = \sigma \sqrt{\frac{\pi}{2}}$





Kuva 19. Rayleigh-jakauma skaalauskerroimella 3,1.

Tämän vaihteluvälin sisältä mallinnettiin 5 spektriä, joissa jokaisessa käytettiin 1500 ioniparia ja jokaisesta näistä määritettiin koinssidenssikuvaajan kulmakerroin. Kulmakertoimista laskettiin keskiarvo, jota käytettiin mallinnuksen tuloksena kulmakertoimelle ja tämän virherajana käytettiin suurinta poikkeamaa keskiarvosta. Kulmakertoimelle saatiin mallinnettu tulos (alaindeksi viittaa sanaan: simuloitu):

$$k_s = -0,97 \pm 0,02$$

Edellä mainituilla arvoilla simuloidusta spektristä saatiin hyvin samankaltainen kuin mitatusta. Oli kuitenkin yksi piirre, joka tuotti ongelmia. Mitatussa spektrissä vedyn lentoaika näytti olevan noin 25 ns pidempi kuin simuloidussa spektrissä. Prosentuaalisesti tämä ero ei ole erityisen suuri, sillä se on noin 1,5 % vedyn kokonaislentoajasta. Ero on kuitenkin huomattavasti suurempi kuin sivun 63 taulukosta löytyvät poikkeamat mitatun ja mallinnetun spektrin välillä.

Tälle erolle pyrittiin löytämään selitys kappaleessa 6.4 esitellyn hypoteesi-deduktio –mallin pohjalta. Ongelman ratkaisussa pyrittiin kehittämään hypoteesi, joka ratkaisee ongelman. Tämän jälkeen pyrittiin tarkastelemaan, mitä seurauksia kyseisellä hypoteesilla on ja vastaavatko seuraukset

havaintoja. Mikäli ne eivät vastaa, hypoteesi täytyy hylätä ja mikäli ne vastaavat hypoteesia täytyy tutkia tarkemmin esimerkiksi kirjallisuuden pohjalta.

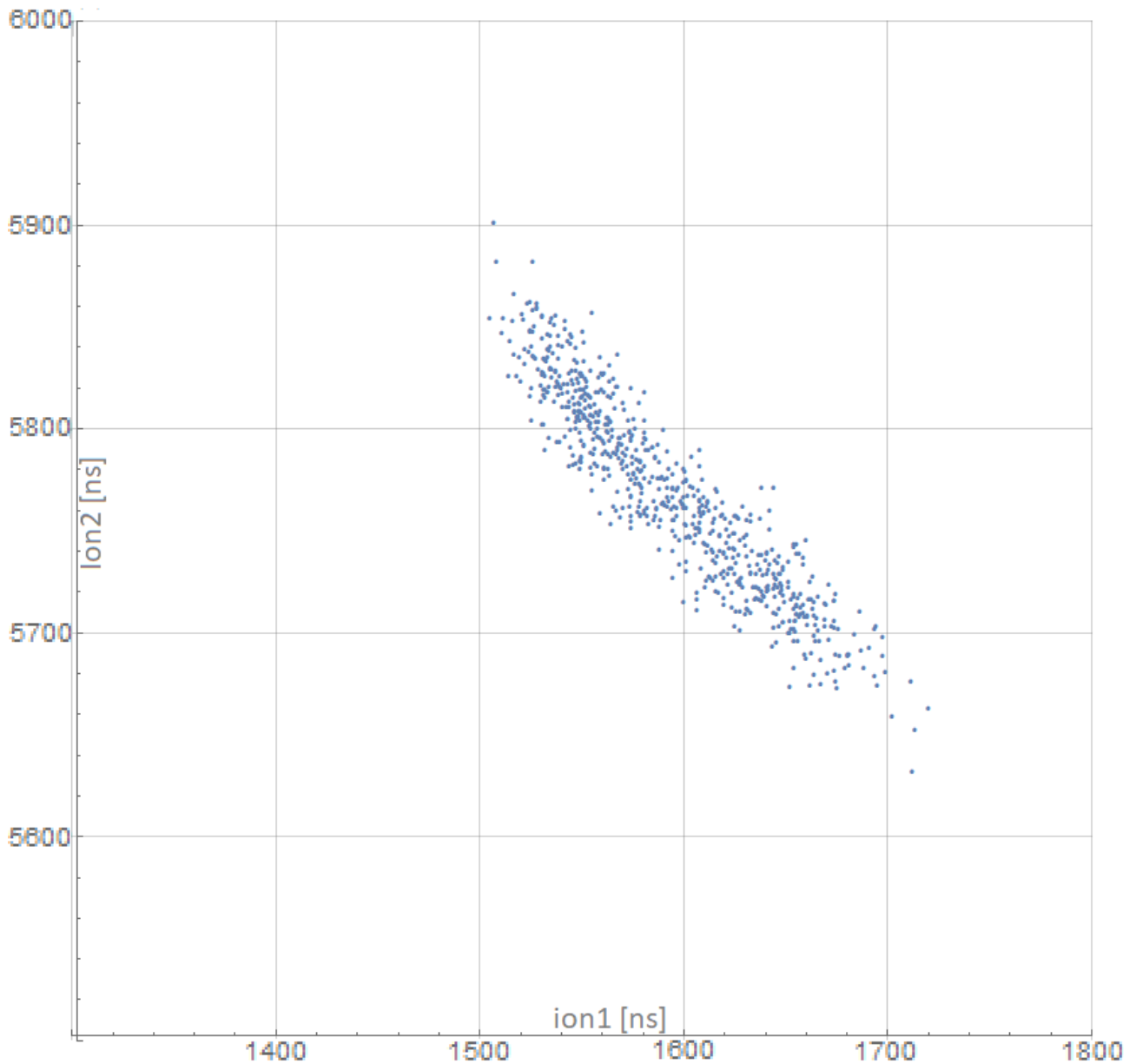
Ensimmäisenä hypoteesina testattiin voiko eroa selittää pienellä viiveellä ionisaation ja fragmentaation välillä. Mikäli viiveeksi asetetaan  $7\text{ ns}$ , simuloitu spektri saadaan vastaamaan mitattua. Tämä hypoteesi vaikuttaa toimivalta, mutta hypoteesi-deduktio –mallin olennainen piirre on, että positiivinen tulos ei osoita hypoteesia oikeaksi. Tämän hypoteesin loogisena seurauksena voidaan pitää, että mikäli viive on todellinen tämän työn yhteydessä tehdyissä mittauksissa, niin tällainen viive pitäisi löytyä myös muista vastaavista mittauksista. Tämän vuoksi tässä yhteydessä voidaan tarkastella kirjallisuudesta löytyvää tietoa ja tutkia tukevatko ne tätä saatua tulostan. Lähteen [33] mukaan fragmentaatioprosessi tapahtuu  $0,0001\text{ ns}$  aikaskaalassa, joten tämä hypoteesi on todennäköisesti väärä.

Vaihtoehtoisena hypoteesina tutkittiin vesimolekyylin epäsymmetrisen varausjakauman [35] ja erotusalueen sähkökentän yhteisvaikutusta: Koska ionisaatio tapahtuu sähkökentässä, voidaan ajatella vesimolekyylien pyrkivän kääntymään sähkökentän mukaisesti. Tällöin voisi olla mahdollista, että fragmenttien nopeusvektorit suuntautuvat pääasiassa sivulle massa-analysaattoriin nähden. Massa-analysaattoriin on asennettu linssi kiihdytysalueen ja vapaan lentomatkan alueen väliin. Linssi fokusoi ioneja, mutta samalla myös pidentää hieman niiden lentoaikaa. Vaikutus on suurempi mitä kauemmaksi keskilinjasta ioni poikkeaa. Vedyt keveimpänä poikkeavat keskilinjasta eniten ja mahdollisesti tämän seurauksena vedyn lentoaikoihin tulee noin  $25\text{ ns}$  viive. Mikäli tämä hypoteesi pitää paikkaansa, efektin pitäisi näkyä ainoastaan poolisilla molekyyleillä, joiden varaus on jakautunut epäsymmetrisesti. Ilmiön pitäisi hävitä, mikäli fragmentoituvan molekyylin varausjakauma on symmetrinen, eikä spektrometrin sähkökenttä polarisoi niitä. Jatkotarkastelujen myötä myös tämä selitys vaikuttaa epätodennäköiseltä, sillä tälle ei löytynyt tukea muista mitatuista spektreistä. Toisaalta on myös hyvin todennäköistä, että lämpöliike estää molekyylien orientoitumisen sähkökentän suuntaisiksi, joten tämä selitys on myös sen puolesta epäuskottava.

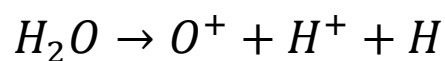
Vahvimpana hypoteesina asian selittämiseksi havaittiin spektrin kalibroinnin epätarkkuus. Spektrin mallinnuksessa hyvin tärkeässä osassa on yhtälössä 6.1 esiintyvä vakiotermi  $c$ . Se voidaan laskea kahden tunnetun spektriin avulla kappaleessa 6.1 esitettyjen yhtälöiden avulla. Lentoaikoja tutkittiin spektriin tunnistamiseen tehdyn Excel-taulukon avulla, joka laskee edellä mainittujen yhtälöiden avulla erimassaisten molekyylien lentoajat sekä vakiotermin  $c$ . Tässä yhteydessä huomattiin, että vakiotermi  $c$  saa huomattavan suurelta väliltä arvoja riippuen määrittämisessä

käytetyistä spektriipiikeistä. Esimerkiksi tässä analysoidun spektrin kohdalla voidaan määrittämisessä käyttää typpi- ja happimolekyyliä, jolloin vakiotermi  $c$  saa arvon  $183\text{ ns}$ . Vaihtoehtoisesti voidaan käyttää happi- ja vesimolekyylin lentoaikoja, kuten spektrianalyysissä käytetyssä simulaatiossa oli tehty, jolloin termi  $c$  saa arvon  $246\text{ ns}$ . Tätä hypoteesia testattiin kalibroimalla simulaatio vielä uudestaan käyttämällä  $c$ :n arvoa  $183\text{ ns}$  ja noudattamalla kappaleen 7.2.2 esiteltyä proseduuria. Tämän seurauksena vetyjen lentoaika lyheni noin  $50\text{ ns}$  verrattuna aikaisemmin saatuihin tuloksiin. Analysoidun spektrin tapauksessa jo yhden nanosekunnin muutos toisen spektriipiikin paikassa muuttaa  $c$ :n arvoa noin  $15$  nanosekunnilla käytettäessä happi- ja typpimolekyyliä arvon määrittämisessä. Vastaavasti käytettäessä vesi- ja happimolekyyliä yhden nanosekunnin muutos toisen molekyylin spektriipiikin paikassa muuttaa  $c$ :n arvoa noin  $4\text{ ns}$ . Mitatuissa spektreissä piikkien paikkojen määrittämisvirhemarginaali on noin  $\pm 5\text{ ns}$ , joten vetyjen poikkeava lentoaika on mahdollista selittää kalibroinnin epätarkkuudella. On syytä kuitenkin muistaa, että edellä mainittu ei osoita selityksen olevan oikea, vaan pelkästään sen, että tämän hetkiset havainnot eivät ole ristiriidassa selityksen kanssa. Tämä on kuitenkin selityksenä hyvin yksinkertainen ja siten sopusoinnussa säästäväisyyden periaatteen [31] kanssa.

Edellisistä arvoista voidaan huomata, että mitä lähempänä kalibrointiin käytetyt piikit ovat toisiaan sitä alttiimpi menetelmä on virheille. Tämän vuoksi joissakin tilanteissa voi olla perusteltua syöttää esimerkiksi heliumia näytteen mukana spektrometriin, jotta spektri saadaan kalibroitua tarkasti.



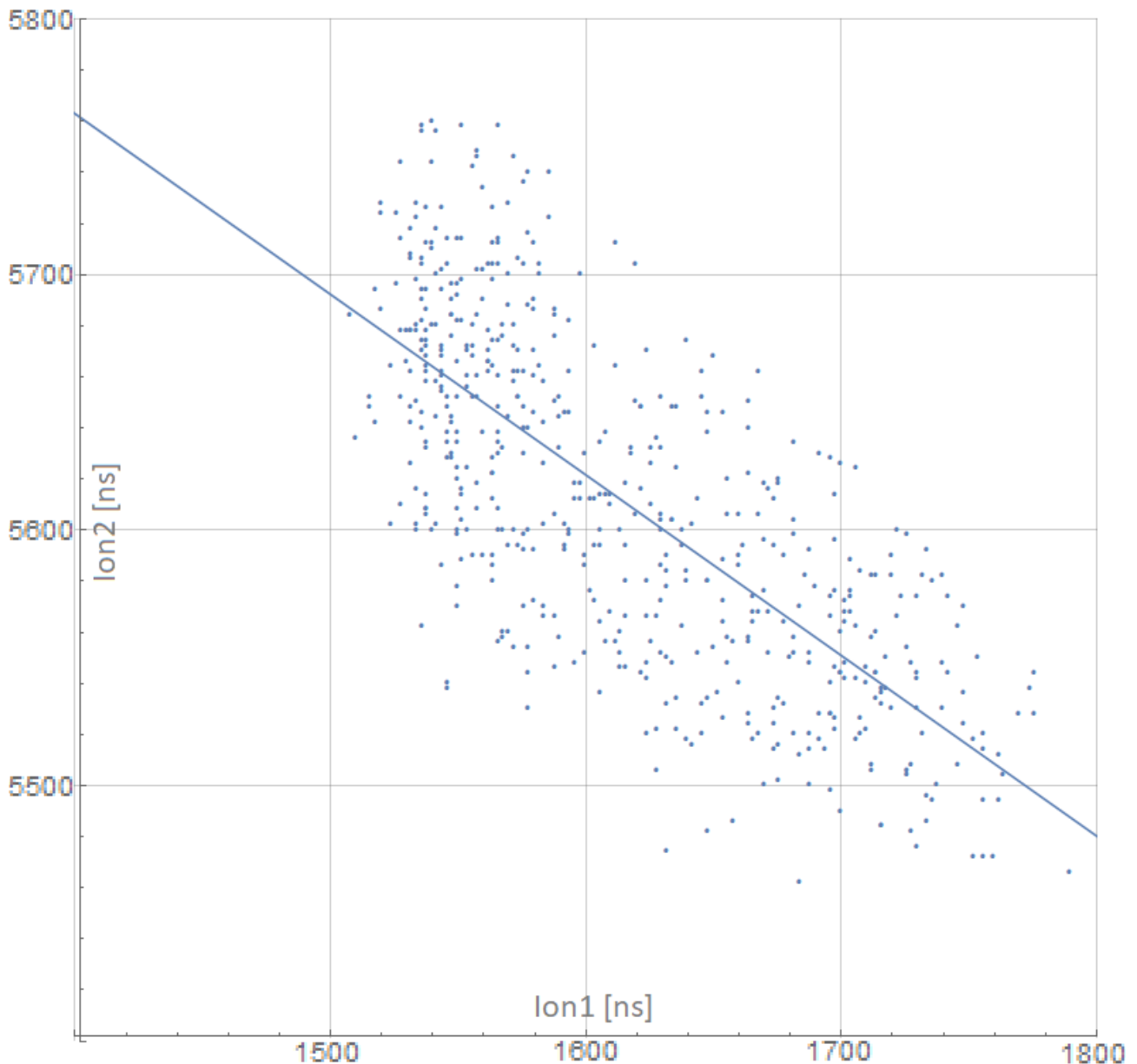
Kuva 20. Simuloitu  $H_2O \rightarrow H^+ + OH^+$  koinssidenssikuvaaja. Simulaatiossa on käytetty rayleigh-jakaumaa 3,1 skaalauskerroimella. Kyseisessä kuvaajassa on mallinnettu 700 ioniparin lentoajat.



Tämä hajoamiskanava oli hyvin selkeästi nähtävissä työn yhteydessä mitatussa spektrissä. Tämä on myös odotettavaa, sillä lähteen [33] mukaan tämä on intensiivisin veden hajoamiskanava. Koinssidenssikuvaaja oli kuitenkin levinnyt suhteellisen suurelle alueelle, minkä vuoksi kuvaajan

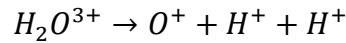
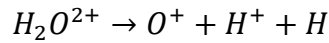
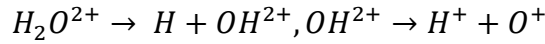
reuna-alueiden koinvidenssien erottaminen satunnaisista "false-coincidence" osumista oli jossain määrin tulkinnanvaraista. Kuvaajan kulmakerroin määritettiin kolmen erilaisen rajauksen avulla, jotka valittiin siten, että tiukimmassa rajauksessa rajattiin kaikki tulkinnanvaraiset koinvidenssit pois ja löysimmässä rajauksessa kaikki tulkinnanvaraiset otettiin mukaan. Kolmas rajausta suoritettiin näiden ääriarvojen keskiarvon perusteella. Jokaisella rajauksella kulmakerroin kirjattiin ylös ja lopuksi näistä laskettiin keskiarvo. Virherajana käytettiin suurinta standardivirhettä, joka saatiin määrittämisistä. Näin mitatun kuvaajan kulmakertoimen arvoksi saatiin määritettyä:

$$k_m = -0,69 \pm 0,03$$



Kuva 21. Mitattu koinvidenssikuvaaaja prosessista  $H_2O \rightarrow O^+ + H^+ + H$

Tässä prosessissa on kyseessä molekyylin hajoaminen kolmeen osaan, joka mutkistaa prosessin tutkimista huomattavasti [36]. Koinsidenssipisteet voivat olla peräisin neljästä erilaisesta mahdollisesta prosessista:



Näistä kahta ensimmäistä simuloitiin eri hajoamisenergioilla ja hajoamiskulmilla. Suoraan kolmeen osaan hajoamista ei tutkittu, sillä se olisi vaatinut mallinnukseen työläämmän muutoksen ja toisaalta tulokset olisivat olleet todennäköisesti hyvin samankaltaisia kuin kahdessa osassa tapahtuvassa hajoamisessa [37]. Myös viimeinen hajoaminen jätettiin huomioimatta, sillä se ei varsinaisesti ollut sama hajoamiskanava, vaan siinä vesimolekyyli hajoaa kolmeen varautuneeseen osaan. Tämä kuitenkin voi näkyä mitatussa spektrissä, sillä spektrometri ei välttämättä havaitse kaikkia syntyviä ioneja, joten on mahdollista, että osa osumista on peräisin tästä prosessista, mutta yksi ioni jää vain havaitsematta.

Ensimmäisenä käsiteltiin prosessia  $H_2O^{2+} \rightarrow H^+ + OH^+, OH^+ \rightarrow H + O^+$ . Tällä tavoin tapahtuvassa hajoamisessa kulmakerroin määräytyy yhtälön 6.13 mukaan, ja kulmakertoimeksi saadaan:

$$k \approx -\frac{m_O}{m_{OH}} \approx -\frac{16 \text{ amu}}{17 \text{ amu}} \approx -0,94$$

Tässä yhtälössä on oletuksena, että jälkimmäisessä hajoamisessa vapautuva energia on hyvin pieni. Tätä energiaa ei kuitenkaan tunnettu, joten spektriä mallinnettiin erilaisilla energioilla, ja kokeiltiin, onko spektristä mahdollista saada saman näköistä erilaisilla energioilla. Ohjelmaan jouduttiin tätä varten lisäämään hieman koodia, joten koodin toiminta varmistettiin ajamalla koodin ensin läpi hyvin pienellä energialla, joka vapautuu  $OH^+ \rightarrow H + O^+$  prosessissa. Tällä tavoin kulmakertoimeksi saatiin määritettyä  $k = -0,93 \pm 0,02$ , mikä vastaakin kohtalaisen hyvin teoreettista arvoa (s(i): Taulukko 2). Tämän jälkeen sekundäärihajoamisessa vapautuvaa energiaa lisättiin asteittain, ja tutkittiin, miten koinsidenssispektri muuttuu tällä tavoin. Tällä tavoin haarukoimalla koinsidenssikuvaajan hajonta saadaan sopivilla arvoilla vastaamaan mitattua, mutta kuvaajan kulmakertoimen itseisarvo pysyy liian suurena, mikäli oletuksena on, että sekundäärihajoaminen tapahtuu satunnaiseen suuntaan.

Todennäköisesti prosessi on kuitenkin hyvin nopea [33], eikä  $OH^+$  ioni ehdi kääntyä ensimmäisen hajoamisen jälkeen. Tästä seuraa, että vetyionin ja happi-ionin nopeusvektorien suunta on riippuvainen toisistaan. Tätä riippuvuutta approksimoitiin siten, että  $H^+$ -ionin oletettiin poistuvan jäljelle jäävän  $OH^+$ -ionin vaikutuspiiristä hajoamiskulmaan  $\alpha_{OH}$  (Kuva 22) suhteessa jäljelle jäävään  $OH^+$ -ioniin, mutta satunnaiseen suuntaan suhteessa spektrometriin. Tämän jälkeen  $OH^+$  hajoaa happi-ioniin ja neutraaliin vetyyn. Nämä saavat toisiinsa nähden vastakkaisen nopeuden. Kulma  $\alpha_{OH}$  määrittää tässä syntyvien nopeusvektoreiden suunnan suhteessa  $H^+$ -ionin nopeusvektoriin. Tällöin vetyionin alkunopeuden itseisarvon määrittää pelkästään  $H_2O^{2+} \rightarrow H^+ + OH^+$  prosessissa vapautuva energia. Happi-ionin alkunopeus on puolestaan prosessissa  $OH^+ \rightarrow O^+ + H$  saadun nopeusvektorin ja  $OH^+$  nopeusvektorin summa.

Tämän hajoamiskulman vaikutus lisättiin simulaatioon ja tälle kokeiltiin eri arvoja. Tämän arvon avulla oli mahdollista saada kuvaajan kulmakerroin vastaamaan mitattua. Kun tämä arvo oli saatu haarukoitua oikeaan suuruusluokkaan, työtä jatkettiin tarkentamalla vapautuneiden energioiden haarukoimista.

Koska kuvaajan pituuteen kulmakertoimen suuntaista suoraa pitkin vaikuttaa pääasiassa ensimmäisessä fragmentaatioissa vapautuva energia, joten tämä arvo haarukoitiin ensimmäisenä sopivaksi. Tällä tavoin primäärisen hajoamisen rayleigh-jakauman skaalauskerroimeksi saatiin  $6,3 \pm 0,5$ . Tämä vastaa vapautuvan kineettisen energian mediaaniarvoa:

$$\epsilon_{KERI} = 7,9 \text{ eV} \pm 0,7 \text{ eV}$$

Alaindeksi viittaa ionisoituneen vedyn irtoamisessa vapautuvaan kineettiseen energiaan.

Kuvaajan leveyteen kulmakertoimen normaalin suuntaisesti vaikuttaa suurelta osin sekundäärihajoamisessa vapautuva energia, joten se haarukoitiin seuraavaksi kohdalleen. Tämän hajoamisen rayleigh-jakauman skaalauskerroimeksi saatiin  $2,8 \pm 0,3$ , mikä vastaa mediaanienergiaa:

$$\epsilon_{KERN} = 3,5 \text{ eV} \pm 0,4 \text{ eV}$$

Alaindeksi viittaa neutraalin vedyn irtoamisessa vapautuvaan kineettiseen energiaan.

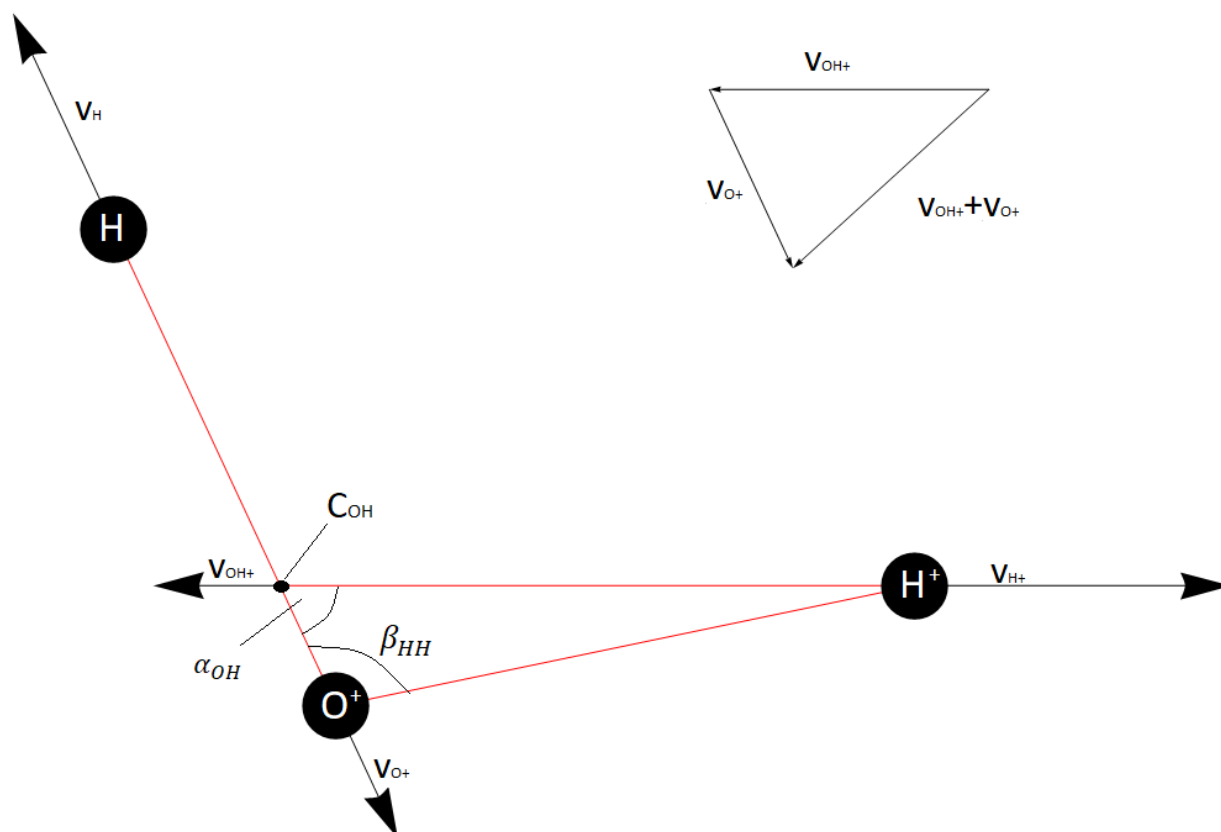
Viimeisenä haarukoitiin vielä  $O^+$  ja  $H^+$  välinen kulma tarkemmin ja sille keskihajonta. Sen määrittäminen tapahtui vertaamalla mallinnetun ja mitatut kuvaajan muotoja keskenään ja tämän perusteella määritettiin käytettävä arvo kulman määrittystä varten. Spektrin mallinnusta varten

toimivaksi arvoksi tässä tapauksessa valittiin  $30^\circ$ . Tähän arvoon kuitenkin pitää suhtautua suurella varauksella, sillä mitatun spektrin statistiikka ei riittänyt kovin hyvään arvioon, minkä lisäksi myös vapautuvan kineettisen energian jakauma vaikuttaa osittain samalla tavalla kuvaajan syntyyn. Tällä arvolla ajettiin useita spektrejä eri kulmilla. Jokaisessa simulaatioajossa käytettiin 2000 ioniparia ja syntyvän kuvaajan kulmakerroin verrattiin mitatun kuvaajan kulmakertoimeen. Näiden ajojen perusteella  $H^+$  saaman nopeusvektorin ja reaktiossa  $OH^+ \rightarrow H + O^+$  hapen nopeusvektorien väliseksi kulmaksi  $\alpha_{OH}$  määritettiin:

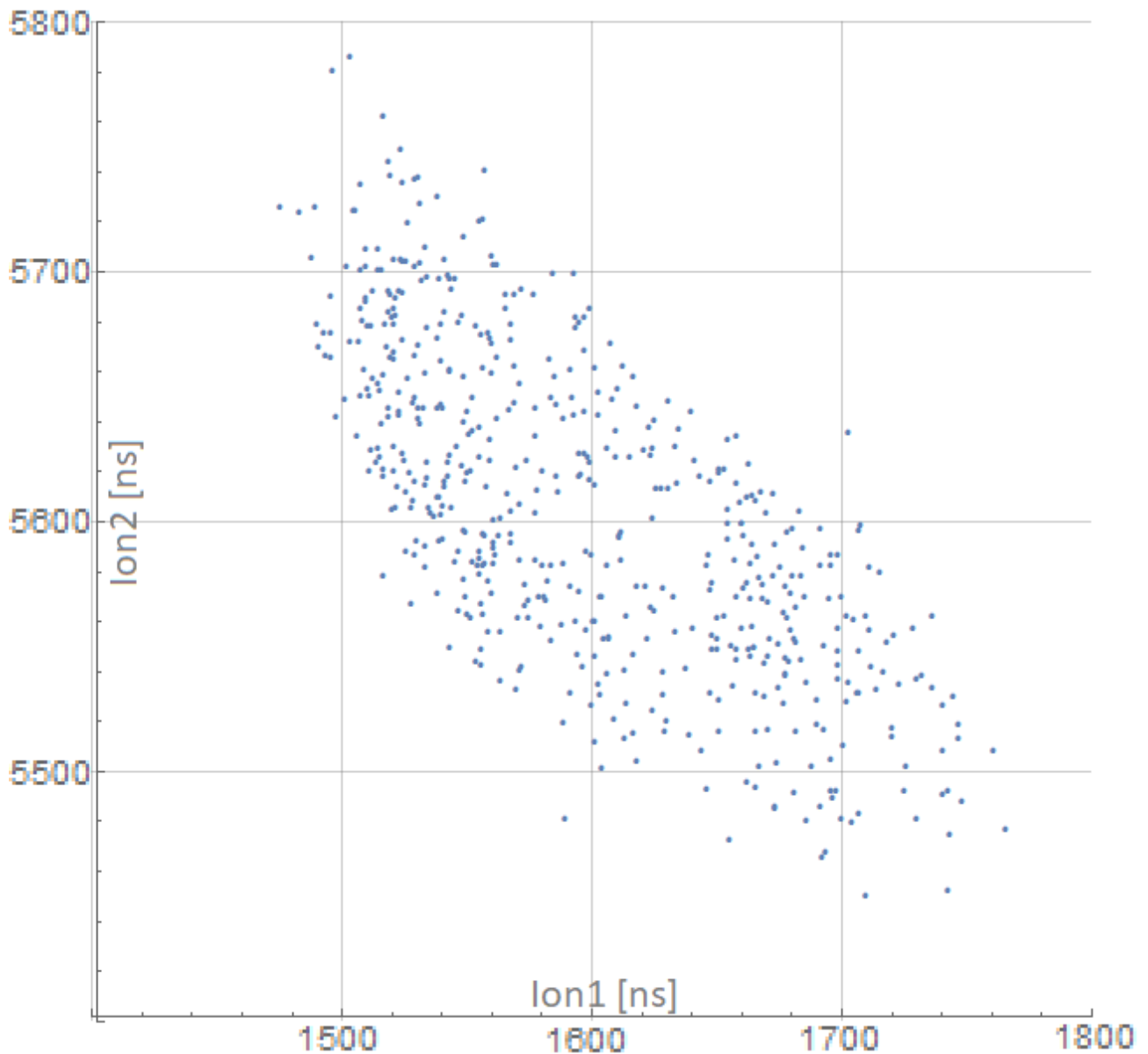
$$\alpha_{OH} = 65^\circ \pm 6^\circ$$

Tämän avulla voidaan hankkia tietoa vesimolekyylin sidoskulmista (Kuva 22). Huomioimalla jäljelle jäävän  $OH^+$ -ionin massakeskipiste, niin tämän avulla voidaan laskea melko suoraviivaisesti happimolekyylin vetyatomien välinen kulma.





Kuva 22. Kuvassa kulman  $\alpha_{OH}$  merkitys. Kulma kertoo mihin suuntaan vetyioni poistuu jäljelle jäävän  $OH^+$ -ionin vaikutuspiiristä. Tässä on oletuksena, että vetyioni poistuu suoraan pois päin jäljelle jäävän  $OH^+$ -ionin massakeskipisteestä ( $C_{OH}$ ). Prosessissa  $OH^+ \rightarrow O^+ + H$  vapautuu energiaa ja se antaa neutraalille vedylle ja happi-ionille energiasta riippuvat nopeusvektorit. Happi-ionin kokonaisnopeudeksi lähtötilanteessa saadaan vektoreiden  $v_{OH^+}$  ja  $v_{O^+}$  summa. Kulma  $\alpha_{OH}$  saatiin määritettyä ja sen arvoksi saatiin  $65^\circ$ . Tämän perusteella voidaan vetyjen välinen kulma määrittää trigonometrian keinoin olettamalla hapen ja vetyjen väliseksi etäisyydeksi  $a$ , jolloin hapen ja pisteen  $C_{OH}$  väliseksi etäisyydeksi saadaan  $0,059a$ . Kulmaksi  $\beta_{HH}$  saadaan laskettua  $112^\circ$ .



Kuva 23. Simuloitu koinvidenssikuvaaaja. Tässä on simuloitu prosessia, jossa  $H_2O \rightarrow H^+ + OH^+$ ,  $OH^+ \rightarrow H + O^+$ . Kuvaajan kulmakertoimeksi tästä simulaatioajasta saatiin määritettyä  $k = -0,67 \pm 0,03$ . Hajoamisenergiat noudattavat tässä rayleigh-jakaumaa. Primäärisessä hajoamisessa käytettiin skaalauskerrointa 6,3 ja sekundäärisessä hajoamisessa 2,8. Nämä arvot vastaavat 7,9 eV ja 3,5 eV mediaanienergiaa. Hajoamisen suunta noudattaa normaalijakaumaa, jossa happi-ionin sekundäärihajoamisessa saaman nopeusvektorin mediaani poikkeaa  $65^\circ$  vetyionin ensimmäisessä hajoamisessa saamasta suunnasta. Suunnassa on käytetty normaalijakaumaa  $30^\circ$  keskihajonnalla.

Prosessia  $H_2O^{2+} \rightarrow H + OH^{2+}$ ,  $OH^{2+} \rightarrow H^+ + O^+$  tutkittiin vastaavasti mallinnuksella. Tässä prosessissa laskennallisena kulmakertoimenä voidaan pitää  $k = -1$ . Tässä on kuitenkin oletuksena, että neutraalin vedyn vapautumisessa ei vapaudu energiaa, joka noudattaisi jotain tiettyä suuntajakaumaa. Kuitenkin vesimolekyylin tapauksessa vedyt ovat  $104,5^\circ$  kulmassa toisiinsa nähden

ja prosessin oletetaan olevan nopea, joten jokin suuntajakauma on mahdollinen. Tätä simuloitiin useilla erilaisilla arvoilla. Simulaatio toteutettiin siten, että ensimmäisessä hajoamisessa vetyatomi saa satunnaisen suunnan ja  $OH^{2+}$ -ioni saa vastakkaisen suunnan. Tässä prosessissa vapautuu energiaa ja tätä energiaa kuvattiin rayleigh-jakaumalla, jolle pyrittiin löytämään sopiva energia. Vetyatomin ja  $OH^{2+}$ -ionin saamat nopeudet laskettiin tämän energian ja liikemäärän säilymisen avulla. Sekundäärihajoamisessa  $OH^{2+} \rightarrow O^+ + H^+$  vapautuu myös energiaa ja tämän jakaumaa kuvattiin niin ikään rayleigh-jakaumalla. Vety- ja happi-ionin alkunopeudet noudattavat liikemäärän säilymlakia ja näin ollen saavat vastakkaissuuntaiset nopeudet. Tässä hajoamisessa syntyviin nopeusvektoreihin summattiin  $OH^{2+}$  nopeusvektori, josta saatiin ionien kokonaisalkunopeus laskettua. Tässä myös kokeiltiin eri kulmia, mihin suuntaan neutraali vety irtoaa suhteessa  $OH^{2+}$ -ioniin (vertaa: Kuva 22).

Arvojen hakeminen aloitettiin kuten edelliselläkin kerralla ajamalla simulaatio muutamaan kertaan pienellä määrällä ionipareja ja hakemalla arvot karkeasti kohdalleen ja tämän jälkeen kasvattaa ionimäärää ja haarukoimalla arvot tarkemmin kohdalleen.

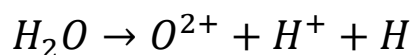
Kuvaajan pituuteen kulmakertoimen suuntaisella suoralla vaikuttaa lähinnä prosessissa  $OH^{2+} \rightarrow O^+ + H^+$  vapautuva energia. Tämä pyrittiin haarukoimaan ensimmäisenä kohdalleen kokeilemalla eri arvoja ja tarkastelemalla, milloin jakauma vastaa mitattua jakaumaa. Tähän saatiin rayleigh-jakauman skaalauskerroimeksi  $6,1 \pm 0,5$ . Tämä vastaa vapautuvan kineettisen energian mediaaniarvoa:

$$\epsilon_{KERI} = 7,6 \text{ eV} \pm 0,7 \text{ eV}$$

Seuraavaksi haarukoitiin neutraalin vedyn irtoamisessa vapautuva energia. Tämä vaikuttaa pääasiassa kuvaajan hajontaan kulmakertoimen suuntaisen suoran normaalin suunnassa. Tälle saatiin haarukoitua skaalauskerroimeksi  $3,1 \pm 0,4$  mikä vastaa mediaanienergiaa:

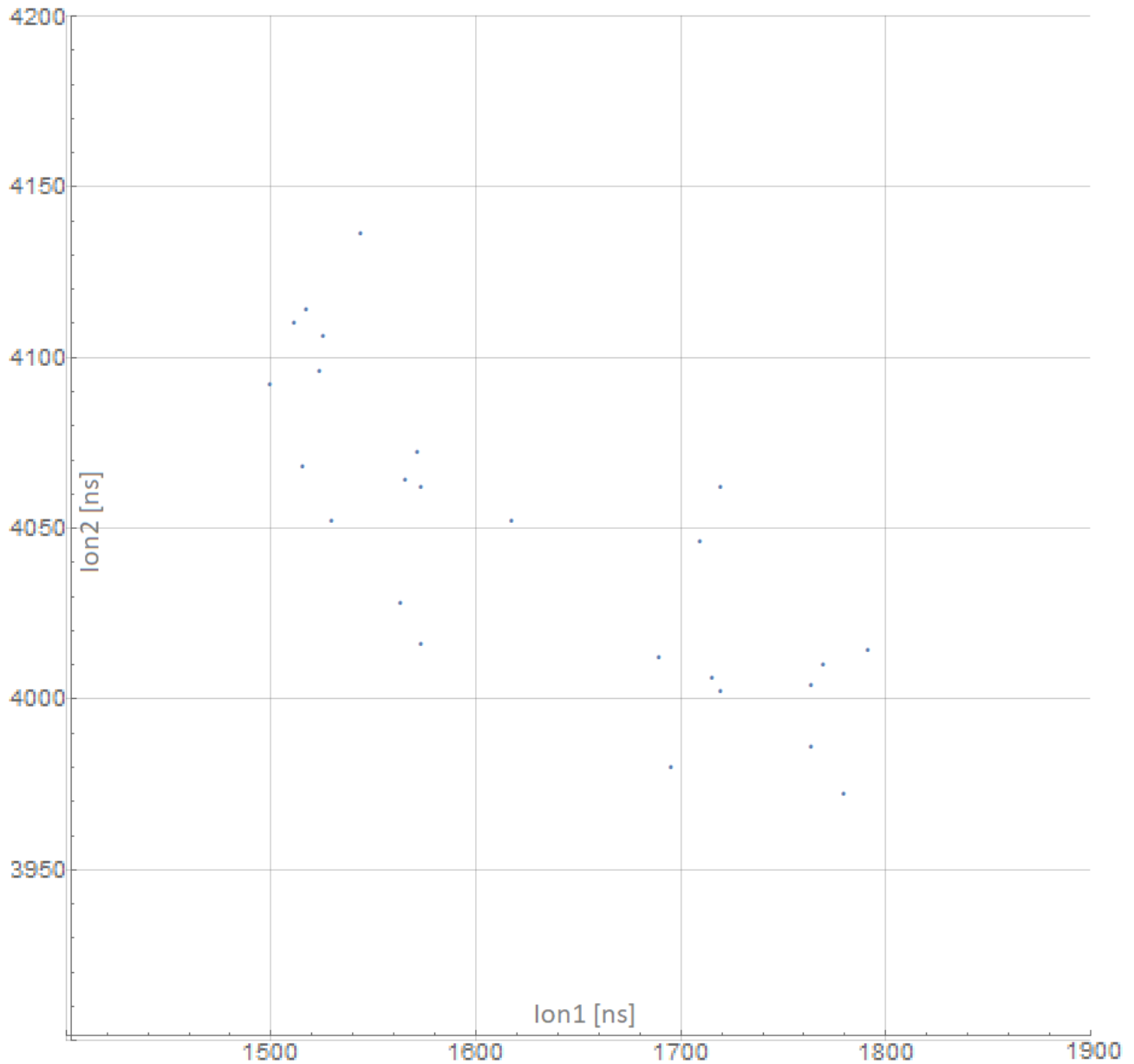
$$\epsilon_{KERN} = 3,9 \text{ eV} \pm 0,6 \text{ eV}$$

Viimeisenä etsittiin vielä sopiva hajoamiskulma  $\alpha_{OH}$  (Kuva 22), jolla kulmakerroin saatiin sopimaan mitattuun arvoon. Arvoksi saatiin määritettyä  $\alpha_{OH} = 62^\circ \pm 5^\circ$ . Tämän avulla vesimolekyylin vetyjen väliseksi kulmaksi voidaan määrittää  $\beta_{HH} = 115^\circ \pm 5^\circ$ .



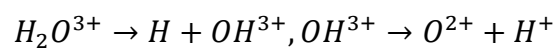
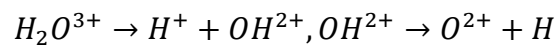
Mitatusta spektristä veden hajoaminen kaksinkertaisesti ionisoituneeseen happeen ja ionisoituneeseen vetyyn oli myös havaittavissa. Lähteen [33] mukaan tämä on huomattavasti epätodennäköisempi hajoamiskanava kuin  $H_2O \rightarrow H^+ + OH^+$ . Tämä on myös odotettavaa, sillä tämä prosessi on todennäköisesti seurausta vesimolekyylin happiatomin k-kuoren ionisaatiosta, joka johtaa Auger-prosessiin, jossa kaksi hapesta irtoaa kaksi Auger-elektronia (kappale 2.5). Kolminkertainen ionisaatio voi johtaa myös prosessiin  $H_2O^{3+} \rightarrow O^+ + H^+ + H^+$ , joten on jopa odotettavaa, että tämä kyseinen koincidenssikuvaaja ei ole kovin intensiivinen. Tämä oli havaittavissa myös tämän työn yhteydessä tehdyissä mittauksissa. Käytännössä koincidenssejä oli juuri sen verran, että spektristä voidaan nähdä tämän hajoamiskanavan olemassaolo. Kulmakertoimeksi tästä kuvaajasta voidaan määrittää arvo:

$$k_m = -0,36 \pm 0,06$$



Kuva 24. Mitattu koinvidenssikuvaaaja prosessista  $H_2O \rightarrow O^{2+} + H^+$ . Kuvaaajan kulmakertoimeksi määritettiin  $-0,36 \pm 0,06$ . Kuvaaajasta on havaittavissa koinvidenssien painottuminen kuvaavan laidoille.

Yhtälön 6.11 perusteella tämän hajoamiskanavan kulmakertoimeksi tulee  $-\frac{1}{2}$ . Tämä ei kuitenkaan huomioi neutraalin vedyn irtoamisessa vapautuvaa energiaa eikä kulmaa johon vety irtoaa. Tämän vuoksi tätä tutkittiin jälleen simulaatioiden avulla. Jos oletetaan hajoamisen tapahtuvan kahdessa vaiheessa, niin on olemassa kaksi vaihtoehtoista tapaa, jolla vesimolekyyli voi hajota vetyioniksi ja kaksinkertaisesti ionisoituneeksi hapeksi:



Molempia mahdollisia tapoja simuloitiin ja simulaatioissa oletettiin, että ensimmäisenä irtoavan vedyn nopeusvektori saa jonkun tietyn kulman verrattuna jäljelle jäävään  $OH^{x+}$ -ioniin. Statistiikan vähäisyyden vuoksi tätä arvoa ei voitu tutkia, vaan tässä käytettiin molemmille hajoamisille samaa hajoamiskulmaa  $\alpha_{OH} = 65^\circ$  (Kuva 22). Tähän kulmaan päädyttiin  $H_2O \rightarrow O^+ + H^+ + H$  prosessista saatujen tulosten perusteella.

Vähäisen statistiikan vuoksi tulkinnassa täytyy olla hyvin varovainen, mutta kuvaajasta on havaittavissa koinvidenssipisteiden painottuminen koinvidenssikuvaajan päiden alueille. Osumien leviäminen suhteellisen kauaksi kuvaajan keskilinjasta antaa viitteitä siitä, että energiaa vapautuu myös fragmentaatioprosessin molemmissa vaiheissa. Tämän vuoksi tästä hajoamiskanavista tehtiin kaksi erilaista simulaatiota, joista toinen mallinsi neutraalin vedyn irtoamista ensin ja toinen vetyionin irtoamista ensin. Näistä pyrittiin määrittämään energia, joka vapautuu neutraalin vedyn irtoamisessa ja joka vapautuu ionisoituneen vedyn irtoamisessa. Molemmissa vaihtoehtoisissa prosesseissa kuvaajista tuli hyvin samankaltaisia. Koska statistiikkaa oli hyvin rajallisesti, oli mahdotonta sanoa mitatun koinvidenssikuvaajan perusteella, kumpi tapa kuvata prosessia on oikein.

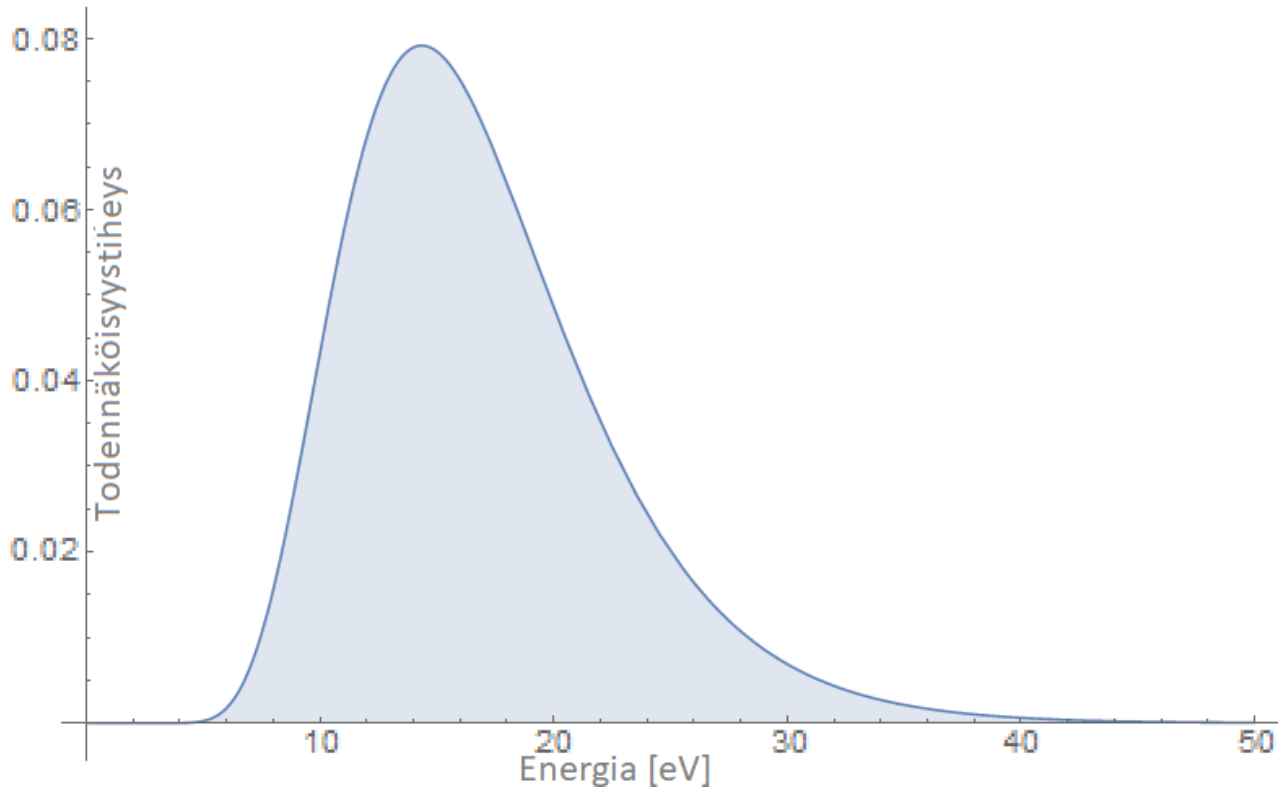
Simuloituja koinvidenssikuvajia verrattiin mitattuun koinvidenssikuvajaan ja niiden perusteella määriteltiin molemmissa hajoamisissa vapautuva energia. Neutraalin vedyn irtoamisessa vapautuva energia määritettiin vertaamalla mitatun ja simuloidun spektrin osumien hajontaa kulmakertoimen normaalin suuntaisesti. Ionisoituneen vedyn energiaa tutkittiin vertaamalla mitatun ja simuloidun spektrin hajontaa kulmakertoimen suuntaisella suoralla. Tässä tilanteessa statistiikkaa oli todella vähän käytössä, joten arviot ovat hyvin karkeita. Neutraalin vedyn irtoamisessa vapautuvaa energiaa ei kuvattu tiheysjakaumalla, vaan vakioarvolla. Tähän kokeiltiin muutamia arvoja ja niistä arvioitiin kuvaajan hajontaa ja verrattiin sitä mitattuun spektriin. Näistä arvoista etsittiin ääriarajat, joilla spektri poikkesi selvästi mitatusta ja näiden keskiarvon perusteella määritettiin neutraalin vedyn irtoamisessa vapautuva energia  $\epsilon_{KERN}$ . Virherajat puolestaan saatiin ääriarvoista, joilla spektri ei enää vastannut mitattua. Näin ollen neutraalin vedyn irtoamisessa vapautuvaksi kineettiseksi energiaksi saatiin:

$$\epsilon_{KERN} = 4 \text{ eV} \pm 2 \text{ eV}$$

Statistiikan vähäisyyden vuoksi ionisoituneen vedyn irtoamisessa vapautuvaa energiaa oli hyvin vaikea määrittää. Mallinuksista kävi kuitenkin ilmi, että Rayleigh-jakauma ei kuvaa kovin hyvin tässä prosessissa vapautuvaa energiaa, sillä kyseinen jakauma antaa liikaa nollan lähelle painottuvia lukemia. Näitä ei kuitenkaan spektrissä näy, joskin tämä voi johtua myös statistiikan puutteesta. Edellä mainituista seikoista johtuen, tämän prosessin tiheysfunktiona käytettiin käänteistä Gaussin jakaumaa. Mallinnus ajettiin useilla funktion arvoilla ja mediaanienergia etsittiin haarukoimalla.

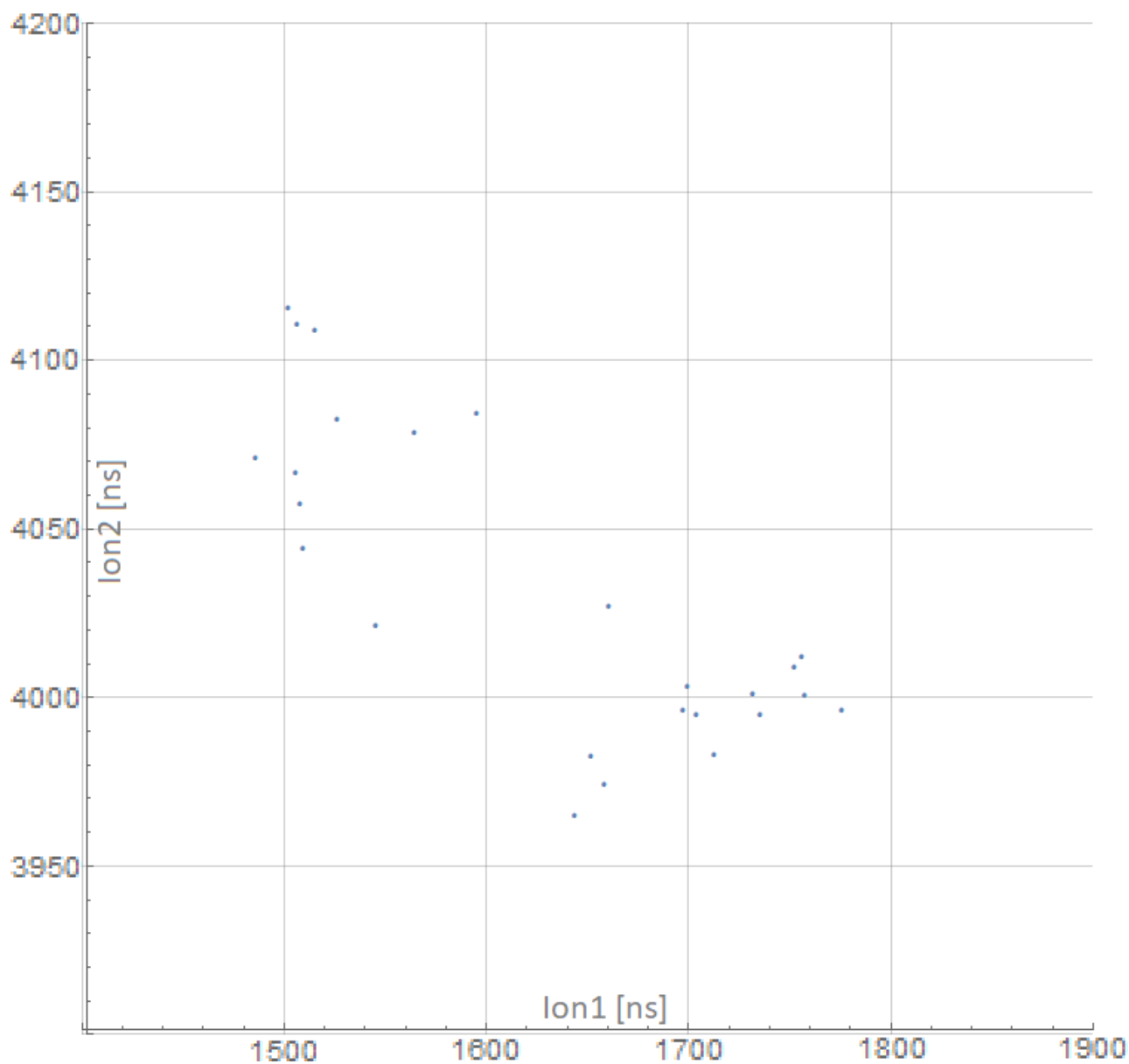
Virherajana pidettiin arvoja, joilla mallinnettu spektri poikkesi selkeästi mitatusta. Tällä tavoin prosessissa vapautuvaksi mediaanienergiaksi  $\epsilon_{KERI}$  saatiin määritettyä tulos:

$$\epsilon_{KERI} = 17 \text{ eV} \pm 3 \text{ eV}$$



Kuva 25. Käytetty tiheysfunktio  $OH^{3+} \rightarrow O^{2+} + H^+$  prosessissa vapautuvasta energiasta. Kuvaajan on käännteinen gaussin funktio, jossa on käytetty 17 eV mediaaniarvoa, sekä muotoparametrinä on käytetty arvoa 150. Funktio eroaa jossain määrin lähteessä [33] mitatusta fragmenttien energijakaumasta. Saamani tulos painottuu pienempiin energioihin kuin edellä mainitussa lähteessä on mitattu. Eroavaisuuksien syitä pohditaan kappaleessa 7.2.4.

Kun arvot oli haarukoitu vastaamaan mitattua spektriä, pyrittiin vielä tutkimaan, onko mahdollista selvittää koinvidenssikuvaajan kulmakertoimen avulla, irtoaako molekyylistä ensin neutraali vai ionisoitunut vety. Prosessille  $H_2O^{3+} \rightarrow H^+ + OH^{2+}$ ,  $OH^{2+} \rightarrow O^{2+} + H$ , jossa ionisoitunut vety irtoaa ensin, saatiin määritettyä kulmakerroin  $k_s = 0,37 \pm 0,03$ . Prosessille  $H_2O^{3+} \rightarrow H + OH^{3+}$ ,  $OH^{3+} \rightarrow O^{2+} + H^+$ , jossa neutraali vety irtoaa ensin, saatiin määritettyä kulmakerroin  $k_s = 0,40 \pm 0,03$ . Tämän määritys viittaa siihen, että tässä hajoamisessa ionisoitunut vety irtoaa ensin. Kuitenkin erot simulaatioissa ovat hyvin pieniä ja molemmilla tavoilla simuloituna saadaan virherajojen sisällä sopiva tulos, joten tulokset mahdollistavat myös toisenlaisen tulkinnan. Lähde [33] ehdottaa myös samaa prosessia tämän spektrin yhteydessä, joskin on huomattava, että kyseisessä artikkelissa ei huomioida millään tavalla neutraalin vedyn saamaa energiaa teoreettisia arvoja pohdittaessa.



Kuva 26. Simuloitu  $H_2O \rightarrow O^{2+} + H^+$  koinvidenssikuvaaaja. Kuvaaajaan on mallinnettu sama määrä ionipareja (25) kuin mitatussa spektrissä. Sopivien arvojen haarukoinnissa käytettiin huomattavasti suurempaa ioniparien määrää. Tilanteesta riippuen mallinnus ajettiin läpi simuloiden 300-3000 ioniparin osumia.



#### 7.2.4. Lopputulokset ja pohdintaa

Veden koinssidenssimittauksissa saatiin tutkittua kolmen erilaisen hajoamiskanavan kuvaajat ja analysoitua ne:



Tämän prosessin tulkinta oli melko suoraviivaista ja tässä prosessissa vapautuvan kineettisen energian mediaaniarvoksi saatiin määritettyä:

$$\epsilon_{KER} = 3,9 \text{ eV} \pm 0,6 \text{ eV}$$

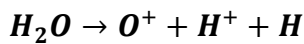
Tutkimuksessa [33] vastaavaksi arvoksi oli määritetty:  $4,3 \text{ eV} \pm 0,3 \text{ eV}$ . Määritetty tulos tukee virherajojen puitteissa kyseisessä tutkimuksessa saatua arvoa. Myös käytetty energiajakauma (Kuva 19) muistuttaa samaisessa tutkimuksessa mitattua energiajakaumaa. Toisaalta tutkimuksessa [37] tälle hajoamiskanavalle oli löydetty kaksi vapautuvan kineettisen energian arvoa:  $3,6 \text{ eV} \pm 0,4 \text{ eV}$  ja  $9,2 \text{ eV} \pm 0,5 \text{ eV}$ . Näistä ensimmäinen on hyvin lähellä tässä saatua tulosta. Tämä voidaan tulkita siten, että käytetyt  $4000 \text{ eV}$ :n elektronit fragmentoivat vesimolekyylin vain osittain saman prosessin välityksellä kuin  $50\text{-}75 \text{ eV}$ :n elektronit. Tutkimuksessa [38], jossa vesimolekyyli ionisoitiin  $HeII$  - valolla, saatiin vapautuvaksi kineettiseksi energiaksi  $4,5 \text{ eV} \pm 0,5 \text{ eV}$ . Tämä myös vastaa tässä saatua tulosta virherajojen puitteissa.

Koinsidenssikuvaajan kulmakertoimeksi  $k_m$  määritettiin mittauksista:

$$k_m = -0,94 \pm 0,04$$

Teoreettisena arvona tälle on -1, mutta käytetyillä spektrometrin asetuksilla, joissa paikkafokusointiehto ei täyttynyt, voi arvo poiketa tästä. Simuloitu kulmakertoimen arvo  $k_s$  käytetyillä asetuksilla ja edellä mainitulla  $\epsilon_{KER}$  arvolla on:

$$k_s = -0,97 \pm 0,02$$



Tämän hajoamiskanavan osalta saatiin mitattua kulmakerroin:

$$k_m = -0,69 \pm 0,03$$

Tämän prosessin osalta pyrittiin selvittämään simulaatioiden avulla, kuinka paljon kineettistä energiaa vapautuu neutraalin vedyn ja ionisoituneen vedyn irtoamisessa. Samoin pyrittiin selvittämään, kumpi irtoaa ensin. Selkeää vastausta kysymykseen missä järjestyksessä molekyyli hajoaa ei löytynyt ja kummallakin tavalla oli mahdollista tuottaa simulaatio, joka vastaa virherajojen puitteissa mitattua spektriä. Simulaation avulla oli kuitenkin myös mahdollista saada viitteitä vesimolekyylin vetyatomien välisestä kulmasta ja tästä saatu tulos viittaa siihen, että tässä prosessissa ionisoitunut vety irtoaa ensin. Tulokset jättävät kuitenkin varaa tulkinnoille ja on mahdollista, että oletus kahdessa osassa hajoamisesta on väärä ja hajoaminen on yksittäinen tapahtuma.

Mikäli ionisoitunut vety irtoaa ensin ja prosessi tapahtuu:  $H_2O^{2+} \rightarrow H^+ + OH^+$ ,  $OH^+ \rightarrow H + O^+$  saatiin seuraavat simulaatiotulokset:

Vetyionin irtoamisessa vapautuva kineettinen mediaanienergia:

$$\epsilon_{KERI} = 7,9 \text{ eV} \pm 0,7 \text{ eV}$$

Neutraalin vedyn irtoamisessa vapautuva kineettinen mediaanienergia:

$$\epsilon_{KERN} = 3,5 \text{ eV} \pm 0,4 \text{ eV}$$

Vetyjen välinen kulma vesimolekyyliissä:

$$\beta_{HH} = 112^\circ \pm 6^\circ$$

Mikäli neutraali vety irtoaa ensin ja prosessi tapahtuu:  $H_2O^{2+} \rightarrow H + OH^{2+}$ ,  $OH^{2+} \rightarrow H^+ + O^+$  saatiin simulaatiotulokset:

Vetyionin irtoamisessa vapautuva kineettinen mediaanienergia:

$$\epsilon_{KERI} = 7,6 \text{ eV} \pm 0,7 \text{ eV}$$

Neutraalin vedyn irtoamisessa vapautuva kineettinen mediaanienergia:

$$\epsilon_{KERN} = 3,9 \text{ eV} \pm 0,4 \text{ eV}$$

Vetyjen välinen kulma vesimolekyylissä:

$$\beta_{HH} = 115^\circ \pm 5^\circ$$

Edellä mainitut tulokset vetyjen välisestä kulmasta perustuvat oletuksiin, että molekyylin hajoaminen tapahtuu tarkasti kahdessa osassa ja ensimmäisenä irtoava vety poistuu suoraan massakeskipisteestä poispäin, eikä molekyylin jäljelle jäävä osuus ehdi muuttaa asentoaan ennen toisen vedyn irtoamista. Nämä oletukset eivät välttämättä pidä paikkaansa. On mahdollista, että ionisoituneen molekyylin varausjakauma ei ole tasainen massakeskipisteen suhteen ja ensin irtoava vety aiheuttaa vääntömomentin molekyylin jäljelle jäävään osaan ja muuttaa hieman kulmia. Toisaalta on myös mahdollista, että molempien vetyjen irtoaminen on yksittäinen tapahtuma. On myös mahdollista, että tällaiseen fragmentaatioprosessiin päädytään erityyppisten ionisaatioprosessien välityksellä, jolloin mitattu spektri on yhdistelmä eri prosessien seurauksena syntyneistä ioneista. Lähtötilanteen kaksinkertaiseen ionisaatioon voidaan päätyä esimerkiksi suoran kaksoisionisaation tai Auger-prosessin seurauksena (kappale 2.5). Edellä mainittujen lisäksi on myös mahdollista, että kaksinkertaiseen ionisaatioon päästään autoionisaation välityksellä, joka on esitelty tutkimuksessa [39]. Tarkalleen ottaen tässä määritetty kulma ilmaisee vetyjen liikemäärävektorien välistä kulmaa, eikä sitä pidä ottaa tarkkana arvona molekyylin rakenteesta. Se kuitenkin antaa viitteitä molekyylin rakenteesta ja osoittaa, että simulaation avulla spektristä voidaan joissakin tilanteissa erottaa isomeerit toisistaan pelkän koinvidenssikuvaaajan perusteella ilman detektorikuvaa.

Tutkimuksessa [37] oli löydetty tälle hajoamiskanavalle vapautuvaksi kineettiseksi energia:  $\epsilon_{KER} = 11,5 \text{ eV} \pm 0,5 \text{ eV}$ , kun ionisoivan elektronin energia on alle  $75 \text{ eV}$ . Tässä tutkimuksessa oletettiin, että hajoaminen on yksittäinen tapahtuma, jossa neutraali vety ja ionisoitunut vety irtoaa yhtä aikaa ionisoituneesta vesimolekyylistä. Tutkimuksessa myös todetaan, että olettamalla hajoamisen tapahtuvan kahdessa osassa saadaan hyvin samankaltaisia tuloksia. Tutkimuksessa todetaan myös, että suuremmilla elektronin energioilla spektrissä aletaan havaita myös toinen vapautuvan kineettisen energian komponentti, joka on luokkaa  $17 \text{ eV}$ . Tässä työssä vapautuva kineettinen energia jaettiin kahteen osaan, joten kokonaisenergia voidaan ratkaista laskemalla nämä energiat yhteen. Tämän perusteella voidaan laskea meidän tulosten perusteella kaksi arvoa kokonaisuudessaan vapautuvaksi kineettiseksi energiaksi:

Ionisoituneen vedyn irrotessa ensin:

$$\epsilon_{KER} = 11,4 \text{ eV} \pm 1,1 \text{ eV}$$

Neutraalin vedyn irrotessa ensin:

$$\epsilon_{KER} = 11,5 \text{ eV} \pm 1,1 \text{ eV}$$

Nämä tulokset ovat hyvin yhtenevät artikkelin [37] tulosten kanssa, joissa käytettiin alle 75 eV elektronin energiaa. Tässä työssä elektronin energia oli hyvin paljon suurempi, joten tulokset eivät välttämättä ole täysin vertailukelpoisia. Toisaalta myöskään artikkelissa ei kuvattu millä tavoin heidän käyttämänsä MONTE CARLO –simulaatio oli tehty, joten ei voi arvioida kuvaako tässä saatu tulos täysin samaa asiaa kuin kyseisessä tutkimuksessa ilmoitettu tulos.

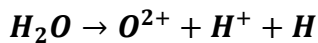
Huomioitaessa tämä tulos, sekä aikaisempi  $H_2O^{2+} \rightarrow H^+ + OH^+$ , niin voidaan huomata, että työssä käytetyillä 4000 eV elektroneilla tulokset vastaavat muutamia poikkeuksia lukuun ottamatta 75 eV elektroneilla mitattua tulosta.

Tämän työn yhteydessä ei löytynyt selkeää syytä, miksi mittauksissa ei havaittu tutkimuksessa [37] havaittua 17 eV:n vapautuvaa kineettisen energian arvoa eikä myöskään  $H_2O \rightarrow H^+ + OH^+$  prosessin yhteydessä havaittua 9,2 eV:n vapautuvaa kineettisen energian arvoa. Tässä työssä ionisaatiolähteenä käytettyjen 4000 eV:n elektronien aiheuttamasta fragmentaatiodynamiikasta ei löytynyt tutkimustuloksia, joten havaittujen eroavaisuuksien pohtiminen jää spekulatioiden asteelle. Tämän vuoksi ei ole tarkkaa tietoa millaisen prosessin seurauksena kaksoionisaatio syntyy tämän työn yhteydessä tehdyissä mittauksissa. Mahdollisesti havaitut erot liittyvät erilaisiin elektronisiin viritystiloihin, joita eri kineettisen energian omaavat elektronit aiheuttavat molekyylissä ionisaation yhteydessä. Eri viritystiloista puolestaan seuraa erilainen hajoamisprosessi. Yhtälön 2.29 perusteella voidaan laskea elektronin aallonpituus ja tämän perusteella voidaan havaita, että 4000 eV:n elektronien aallonpituus on noin  $1,9 \cdot 10^{-11} \text{ m}$  ja 75 eV:n elektronien aallonpituus on noin  $1,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ . Happiatomin Van der Waals säteeksi ilmoitetaan kirjallisuudessa arvo  $1,52 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ , mikä on hyvin lähellä 75 eV:n elektronin aallonpituutta. Tämä nostaa esiin kysymyksen, että onko mahdollista, että 75 eV:n energialla hapteen törmäävä elektroni myös virittää atomin ionisaation lisäksi todennäköisemmin kuin 4000 eV:n elektroni. Tämä selittää mahdollisesti myös miksi samaisessa tutkimuksessa prosessille  $H_2O \rightarrow H^+ + OH^+$  nähtiin myös 9,2 eV:n vapautuva kineettinen energia. Viritystilat mahdollisesti liittyvät aikaisemmin mainittu autoionisaatioon. Siinä vesimolekyylin hajoaminen kolmeen osaan noudattaa seuraavaa prosessia:  $H_2O^+ \rightarrow H + H^+ + O^*$ ,

$O^* \rightarrow O^+ + e^-$  [39]. Tämän prosessi todennäköisesti aiheuttaa erilaisen vapautuvan kineettisen energian kuin Auger-prosessin tai suoran kaksoisionisaation välityksellä tapahtuva ionisaatio, joka johtaa vesimolekyylin hajoamiseen kolmeen osaan. Mahdollisesti tutkimuksissa, joissa käytettiin matalampia elektronin energioita, nähtiin tämän autoionisaation seurauksena syntyneitä vapautuvan kineettisen energian kanavia, joita tämän työn yhteydessä ei havaittu. Tutkimuksessa [37] käytetyillä elektronien energioilla Auger-prosessi ei ole mahdollinen, joten yhtäläisyydet tässä mitatun spektrin kanssa ovat selitettävissä ainakin kahdella tavalla: a) Kyseisessä tutkimuksessa yhtenevä vapautuvan kineettisen energian arvo on peräisin suorasta kaksoisionisaatiosta ja 4000 eV:n elektroneilla pääasiallisena ionisaatiomekanismina on suora kaksoisionisaatio tai b) kaksoisionisaatio 4000 eV:n elektroneilla on peräisin Auger-prosessista, joka johtaa hyvin samankaltaiseen vapautuvaan kineettiseen energiaan kuin suora kaksoisionisaatio. Toisaalta myöskään ei voida sulkea pois mahdollisuutta, että 4000 eV:n elektronit aiheuttaisivat prosessin, jonka yhteydessä tapahtuu autoionisaatio. Tämä kuitenkin vaikuttaa epätodennäköisemmältä vaihtoehdolta, sillä autoionisaatio vaatii happiatomin viritystilan, joka De Broglie'n aallonpituuden perusteella vaikuttaa todennäköisemmältä, kun elektronin energia on kymmeniä elektronivoltteja tuhansien asemasta.

Tässä määritetty vetyjen liikemäärävektorien välinen kulma on hyvin linjassa tutkimuksessa [33] määritetyn arvon ( $116^\circ$ ) kanssa. Tässä työssä molemmilla lähtöoletuksilla saatu arvo on virherajojen puitteissa yhteneväinen kyseisen tuloksen kanssa. Kyseisessä tutkimuksessa liikemäärävektoreiden välinen kulma määritettiin eri menetelmällä kuin tässä työssä. Siinä käytettiin hyväksi detektorilta saatuja ionien osumien paikkatietoja, joiden perusteella neutraalin vedyn saama liikemäärä voitiin laskea. Kyseisessä tutkimuksessa myös todetaan, että kuvaajan muoto ja kulmakerroin viittaavat, että neutraali vety irtoaa välittömästi ja saa suuren liikemäärän. Tällä viitattaneen prosessiin, jossa hajoaminen on yksittäinen tapahtuma. Tässä työssä oletuksena on, että hajoaminen tapahtuu kahdessa osassa hyvin nopeasti. Tämä ei ole aivan täysin sama asia, mutta vesimolekyylin tapauksessa tämä antaa lähes samoja tuloksia [37]. Tämä johtuu siitä, että vapautuva kineettinen energia jakaantuu fragmenteille niiden massojen perusteella (yhtälö 3.24), jolloin ei tule suurta eroa käyttäkö toisen fragmentin massana pelkästään hapen massaa vai hapen ja vedyn yhteenlaskettua massaa, sillä happiatomi on huomattavasti vetyatomia raskaampi. Tämä seikka on kuitenkin syytä huomioida, mikäli tässä työssä käytettyä metodologiaa käytetään sellaisten molekyylien tutkimiseen, joiden atomien massat ovat lähellä toisiaan. Toisaalta tällöin on syytä huomioida myös se, että muiden molekyylien fragmentaatio ei välttämättä tapahdu samalla tavoin kuin vedellä. Edellä mainittujen seikkojen vuoksi tässä työssä käytettyä oletusta, että vesimolekyylin vedyt irtoavat kahdessa vaiheessa, jotka tapahtuvat hyvin nopeasti peräkkäin voidaan pitää myös approksimaationa sille, että hajoaminen on

yksittäinen tapahtuma. Tämän työn yhteydessä saadut tulokset eivät ole riittäviä, jotta voitaisiin arvioida, tapahtuuko hajoaminen todella kahdessa osassa hyvin nopeasti vai onko se yksittäinen tapahtuma. Saadut tulokset kuitenkin viittaavat vetyjen liikemäärävektoreiden vahvaan korrelaatioon, samoin kuten tutkimuksen [33] tulokset. Tulosten voidaan tulkita antavan neutraalin vedyn ja ionisoituneen vedyn irtoamishetkien väliselle ajalle ylärajan. Alimmalla rotaatiotilan energialla vesimolekyyli pyörähtää yhden kerran noin  $10^{-12}$  sekunnissa [5], jotta liikemäärävektorit voivat korreloida keskenään on hajoamisen tapahduttava selkeästi tätä aikaskaalaa nopeammin.



Tämän prosessin perusteelliseen tutkimiseen statistiikka ei riittänyt. Tämän olemassaolo kuitenkin havaittiin ja tästä saatiin määritettyä myös vapautuvat energiat. Virherajojen suhteen on kuitenkin huomattava, että ne on määritetty etsimällä simulaatiolla ääriarvot, joilla simulaatio poikkeaa selkeästi mitatusta. Mitatussa kuvaajassa ei puolestaan ollut kuin muutama osuma ja todellinen jakauma voi poiketa hyvinkin paljon näiden muutaman osuman jakaumasta. Tässä prosessissa erotettiin neutraalin vedyn irtoamisessa vapautuva energia ( $\epsilon_{KERN}$ ) ja ionisoituneen vedyn irtoamisessa vapautuva energia ( $\epsilon_{KERI}$ ):

$$\epsilon_{KERN} = 4 \text{ eV} \pm 2 \text{ eV}$$

$$\epsilon_{KERI} = 17 \text{ eV} \pm 3 \text{ eV}$$

Kulmakertoimeksi tässä prosessissa mitattiin arvo:

$$k_m = -0,36 \pm 0,06$$

Simuloinneissa käytetyillä asetuksilla ja arvoilla kulmakertoimeksi saatiin tulos:

$$k_s = -0,37 \pm 0,03$$

Mikäli ionisoitunut vety irtoaa ensin tässä hajoamisprosessissa. Jos puolestaan neutraali vety irtoaa ensin, kulmakertoimeksi saadaan:

$$k_s = -0,40 \pm 0,03$$

Näiden kulmakertoimien perusteella voidaan pitää todennäköisempänä, että ionisoitunut vety irtoaa ensin. Edellinen päätelmä perustuu oletukseen, jonka mukaan molekyylin hajoaminen tapahtuu kahdessa vaiheessa. Oletus ei välttämättä pidä paikkaansa, vaan on mahdollista, että molemmat vedyt irtoavat yhtä aikaa molekyylistä.

Tutkimuksessa [33] oli mitattu kulmakertoimelle arvo  $k = -0,32 \pm 0,06$ . Tämä on virherajojen puitteissa yhtenevä tulos tässä työssä mitatun arvon kanssa. Sen sijaan samassa tutkimuksessa vapautuvaksi kineettiseksi energiaksi saatiin  $\epsilon_{KER} = 33,0 \text{ eV} \pm 2,0 \text{ eV}$ , mikä on selkeästi suurempi kuin saatu tulos. Tämä on selkeästi suurin ero tämän työn tulosten ja vertailutulosten välillä. Yhtenä mahdollisena syynä tähän voi olla todella pieni statistiikka, joka oli käytössä tämän työn yhteydessä. Tämä ei todennäköisesti kuitenkaan selitä eroa kokonaan. Vapautuvan energian voi päätellä koinvidenssikuvaaajan kulmakertoimen suuntaisen suoran suuntaisesta hajonnasta, joten  $33 \text{ eV}$  tarkoittaa huomattavasti suurempaa hajontaa, kuin tässä saatu  $\epsilon_{KERI} = 17 \text{ eV} \pm 2 \text{ eV}$ . Tämän työn yhteydessä mitattu spektri on hyvin puhdasta, eikä spektristä löydy yhtään koinvidenssipistettä, joka indikoisi suurempaa energiaa. Vaikka statistiikkaa on todella vähän, niin tällaisen spektrin synty sattumalta on äärimmäisen epätodennäköistä. Tätä voidaan karkeasti hahmottaa siten, että ajatellaan molemmissa tapauksissa koinvidenssipisteiden syntyvän kulmakertoimen suuntaiselle janalle satunnaisesti. Käytettäessä arvoa  $17 \text{ eV}$  vapautuvalle kineettiselle energialle, jana on noin 65% siitä janasta, joka syntyy käytettäessä arvoa  $33 \text{ eV}$ . Nämä janat ovat päällekkäin, jolloin  $33 \text{ eV}$  prosessista syntynyt koinvidenssipiste tulee 65% todennäköisyydellä myös  $17 \text{ eV}$  janalle. Kuvaaajassa oli 25 koinvidenssipistettä, jolloin todennäköisyys, että 25 kappaletta  $33 \text{ eV}$  prosessissa syntynyttä koinvidenssipistettä sattuu  $17 \text{ eV}$  janan päälle, eikä yhtään pistettä synny janan ulkopuolelle, on  $0,65^{25} = 0,00002 = 0,002\%$ . Toisaalta myöskään systemaattinen virhe tulosten arvioinnissa ei vaikuta todennäköiseltä tässä työssä, eikä myöskään kyseisessä tutkimuksessa. Tutkimalla koinvidenssispektrejä visuaalisesti voidaan huomata, että meidän saamassa spektrissä  $H_2O \rightarrow O^{2+} + H^+ + H$  kuvaajan hajonta on huomattavasti pienempi kuin prosessin  $H_2O \rightarrow O^+ + H^+ + H$ . Samoin visuaalisesti tutkimalla kyseisestä tutkimuksesta löytyvää koinvidenssikuvaaajaa voidaan havaita, että vastaava  $H_2O \rightarrow O^{2+} + H^+ + H$  hajonta on suurempaa kuin  $H_2O \rightarrow O^+ + H^+ + H$ . Edellä mainitut seikat indikoivat sitä, että selittävänä tekijänä on ero koejärjestelyissä.

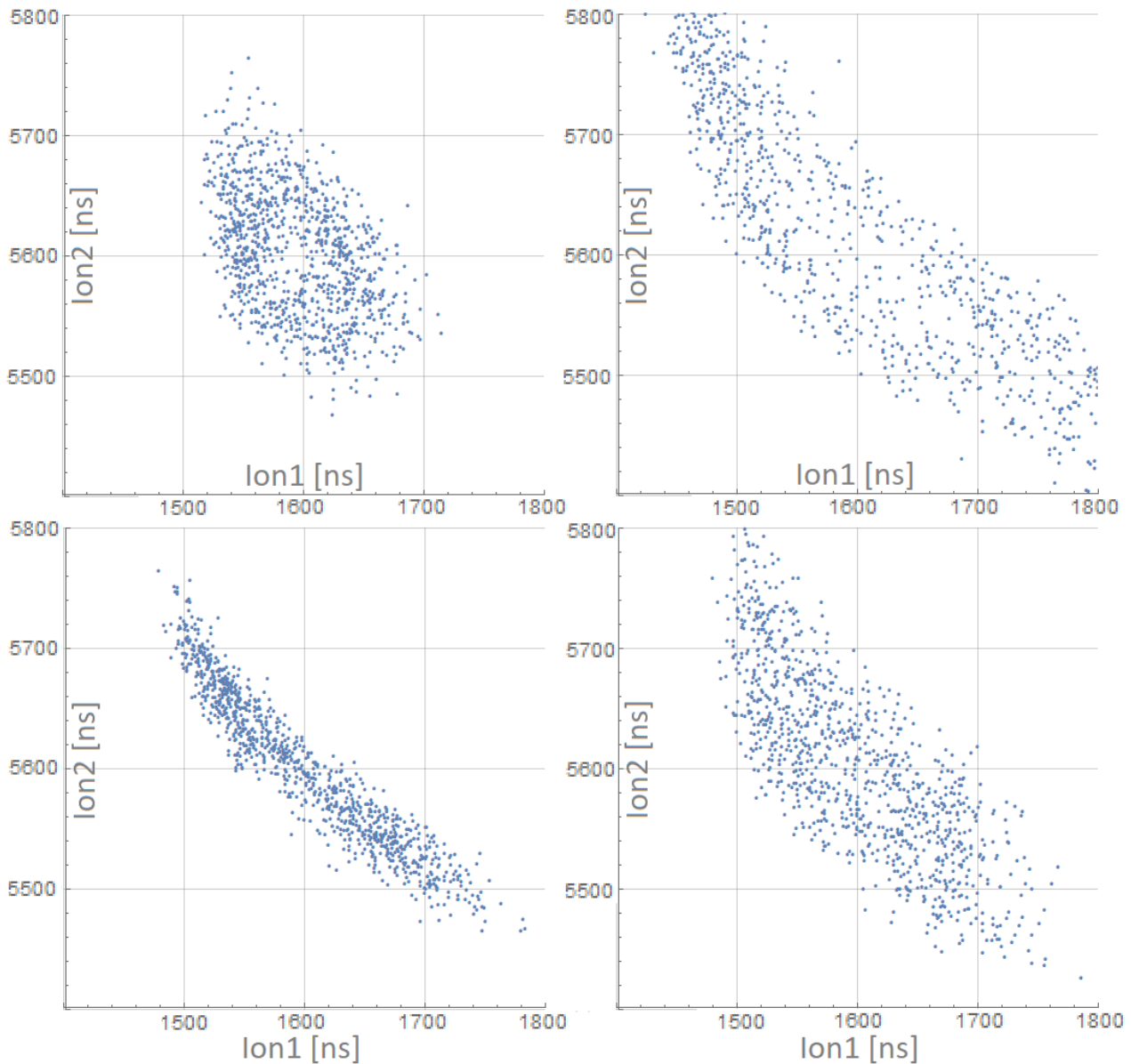
### 7.2.5. Tulosten luotettavuuden arviointi

Mittauksia analysoitiin spektrometrin toimintaa simuloivan ohjelman perusteella. Ohjelma valmistettiin tätä tarkoitusta varten tämän työn yhteydessä, joten tällä ohjelmalla saatuja vertailutuloksia ei ollut olemassa. Vastaavia simulaatioita on kuitenkin käytetty aikaisemmin spektrin analysointiin [32]. Ohjelman toimintaa käsiteltiin jo aikaisemmin kappaleessa 6.4, mutta siinä ei käsitelty varsinaisia koinvidenssikuvaaajia. Veden koinvidenssispekttriä tulkittaessa sopivat arvot haarukoitiin kokeilemalla erilaisia arvoja ja tämän perusteella etsittiin todennäköisimmät arvot.

Esitellään vielä muutama spektri (Kuva 27) reaktiosta  $H_2O^{2+} \rightarrow H^+ + OH^+$ ,  $OH^+ \rightarrow H + O^+$ , jossa spektriä on simuloitu ”väärillä” arvoilla, jotta saadaan havainnollistettua millainen vaikutus milläkin arvolla on. Kuvasta voidaan nähdä spektrin muuttuvan huomattavasti, kun arvoja muutetaan. Mallinnuksen ongelmana on kuitenkin, että siinä ikään kuin vedetään hatusta arvoja ja kokeillaan toimivatko ne tiettyjen alkuolettamusten ollessa voimassa. On kuitenkin mahdollista, etteivät alkuolettamukset pidä paikkaansa ja spektristä saadaan vain sattumalta oikean kaltainen. Esimerkkinä tällaisesta tilanteesta voidaan pitää veden reaktiota  $H_2O \rightarrow O^+ + H^+$ , jolle löydettiin kaksi vaihtoehtoista selitystä ohjelmaa käyttäen, jotka molemmat näyttävät toimivan. Tämän vuoksi mallinnuksesta saatava tieto on yhdistettävä muiden menetelmien kautta saatavaan tietoon.

Mallinnuksen suurimpana antina tulosten kannalta vaikuttaa olevan se, että sillä voi helposti ja nopeasti rajata mahdollisia vaihtoehtoja ja verrata näitä vaihtoehtoja muuhun käytössä olevaan tietoon. Mallinnusta voi käyttää hyväksi myös esimerkiksi molekyylien kätisyyden määrittämisessä.





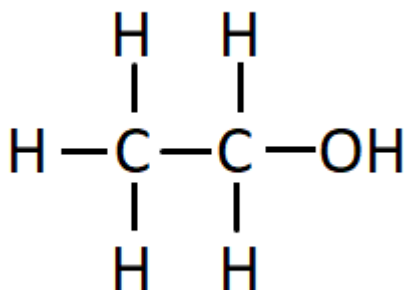
Kuva 27. Jokaiseen spektriin on muutettu yhtä arvoa radikaalisti, jolloin spektrit eivät muistuta enää mitattua: Ylärivin vasempaan kuvaan on asetettu  $\text{H}_2\text{O}^{2+} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^+$ ,  $\text{OH}^+ \rightarrow \text{O}^+ + \text{H}$  prosessin ensimmäisessä hajoamisessa vapautuvaksi mediaanienergiaksi 3,0 eV saadun 7,9 eV asemasta. Kuvaaja kutistuu huomattavasti ja kulmakertoimen arvoksi saadaan  $-0,53$ . Ylärivin oikeassa kuvassa vastaavaksi energiaksi on asetettu 33 eV. Voidaan huomata kuvaajan leviävän huomattavasti ja kulmakertoimeksi saadaan  $-0,78$ . Alarivin vasempaan kuvaan on asetettu jälkimmäiseen reaktiossa ( $\text{OH}^+ \rightarrow \text{O}^+ + \text{H}$ ) vapautuvaksi energiaksi 0,1 eV. Kuvaajan voidaan nähdä kutistuvat kulmakertoimen normaalin suunnassa hyvin kapeaksi ja muuttuvan täysin erilaiseksi kuin mitattu spektri. Tästä kuvasta myös näkyy paikkafokusoinnin puutteellisuuden aikaansaama efekti. Kuvaaja ei ole täysin suora vaan hieman kaareva. Kulmakertoimeksi saadaan  $-0,88$ . Alarivin oikeassa kuvassa neutraalin vedyn liikemäärävektorin ja ionisoituneen vedyn liikemäärävektorin välinen kulma on satunnainen. Kuvaaja muistuttaa jossain määrin mitattua, mutta kulmakertoimen saa arvon  $-0,91$ , joka poikkeaa huomattavasti mitatusta.

### 7.3. Etyylialkoholi

Veden lisäksi mitattiin myös etyylialkoholin ( $C_2H_5OH$ , etanoli) koinvidenssispektri. Nämä mittaukset vahvistivat käsitystä pulssituslaitteen kyvystä tuottaa hyvää dataa koinvidenssimittauksia ajatellen. Etyylialkoholi-molekyyli on rakenteeltaan huomattavasti monimutkaisempi kuin aikaisemmin käsitelty vesi, minkä vuoksi koinvidenssispektrissä näkyi huomattavasti enemmän koinvidenssikuvaajia kuin veden osalta. Tämä tuotti myös osaltaan ongelmia, sillä mittauksiin oli käytettävissä vain rajallisesti aikaa, joten dataa ei ehditty kerätä kovin suurta määrää. Tämän vuoksi yksittäisissä koinvidenssikuvaajissa ei ollut kovin paljoa statistiikkaa. Kuvaajien vähäisen statistiikan vuoksi etanolin hajoamisprosesseja ei käyty yksitellen läpi, eikä hajoamisprosesseissa vapautuvia energioita pyritty määrittämään, kuten veden osalta tehtiin. Etyylialkoholin tapauksessa pääpaino onkin mittaustulosten esittelyssä, eikä niinkään niiden analysoinnissa. Mittauksissa käytettiin muuten samoja asetuksia kuin veden mittauksissa, mutta erotusalueen jännite oli 100 voltia.

#### 7.3.1. Etyylialkoholin rakenne

Etyylialkoholin rakenne muistuttaa alkaani-hiilivetyjen rakennetta. Näiden rakenne koostuu suorista hiiliatomiketjuista, joissa on vain yksinkertaisia kovalenttisia sidoksia. Hiiliatomi pyrkii muodostamaan neljä sidosta, jolloin alkaaneissa molekyylin päissä oleviin hiiliatomeihin on sitoutunut kolme vetyä ja muihin hiiliatomeihin kaksi. Etyylialkoholin rakenne on hyvin samankaltainen ja se koostuu kahdesta hiiliatomista, mutta jossa yksi vedyistä on korvautunut hydroksyyli-ryhmällä ( $-OH$ ).



Kuva 28. Etyylialkoholin rakenne.

Etyylialkoholin rakenne antaa viitteitä millaisiin fragmentteihin sen voi odottaa hajoavan ionisaation yhteydessä. Molekyyli­rakennetta katsomalla voi päätellä, että spektristä todennäköisesti löytyy seuraavia fragmentteja:  $C_2H_5$ ,  $CH_3$  ja  $CH_2OH$ . Näistä ensimmäisestä on  $OH$ -ryhmä irronnut lopusta molekyylistä ja kaksi seuraavaa ovat jäljelle jääviä fragmentteja, kun etanoli katkaistaan hiilten välisestä sidoksesta. Tämän lisäksi oletettavasti spektristä löytyy myös edellä mainittujen fragmenttien variantteja, joista puuttuu yksi tai useampi vety.

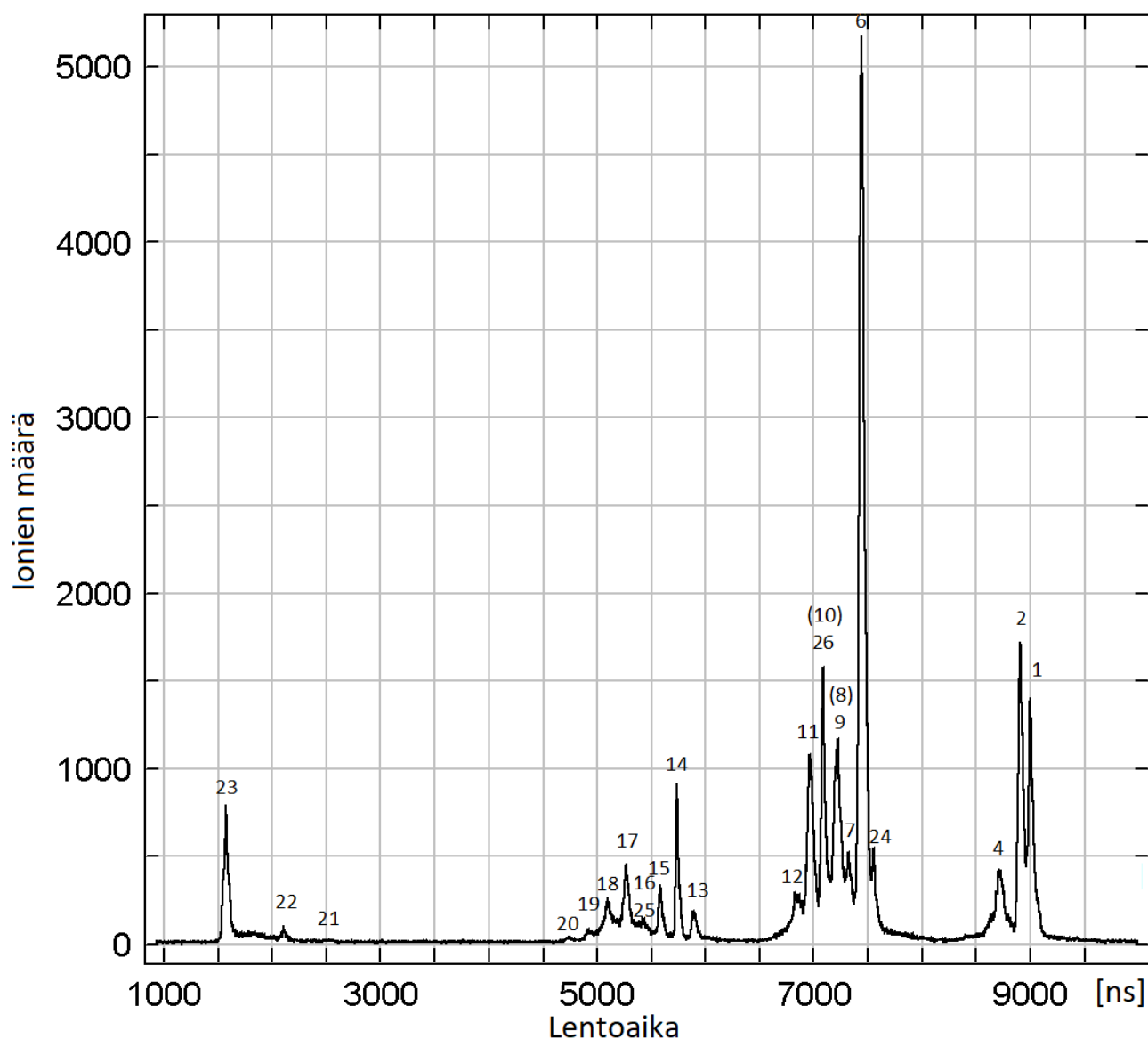
### 7.3.2. Mittaustulokset

Mittauksissa käytettiin 4000 eV elektronin energiaa. Näytteensyöttö oli toteutettu samaan tapaan kuten veden tapauksessa (kappale 7.2). Näytekammiossa oleva ilma pyrittiin tyhjentämään siten, että suurin osa ilmasta saatiin pois. Erityisen tarkasti tätä ei kuitenkaan tehty, sillä pienestä määrästä ilmaa ei oletettu olevan haittaa. Ilmasta saatavia  $N_2^+$ - ja  $O_2^+$ -spektri­piikkejä voidaan käyttää spektrin kalibrointiin, joten pienestä ilmamäärästä on tässä tapauksessa ennemminkin hyötyä. Elektronisuihkua pulssitettiin 12000 Hz taajuudella ja emissiovirta säädettiin sellaiseksi (noin 16  $\mu A$ ), että ioneja havaittiin noin 100 Hz taajuudella.

Mitattua spektriä ei tässä tapauksessa käsitelty erityisen tarkasti, vaan spektriä tutkittiin suoraan CoboldPC-ohjelmiston näytöltä. Lentoaikojen kalibroinnissa käytettiin  $C_2H_5OH^+$  ja  $O_2^+$ :n piikkejä ja näiden lentoaikojen avulla laskettiin teoreettiset lentoajat yhtälön 6.1 perusteella muille fragmenteille. Tämän jälkeen fragmenteista koostettiin taulukko, johon laskettiin fragmenttien massat laskemalla niiden atomien massat yhteen ja teoreettinen lentoaika liitettiin massan yhteyteen. On huomattavaa, että lentoaikataulukossa (Taulukko 4) fragmentit on yksilöity kemiallisen suhdekaavan eikä molekyyli­kaavan mukaan. Tämä tehtiin siitä syystä, että mitatusta lentoaikaspektristä on mahdoton erottaa esimerkiksi  $C_2H_4OH^+$  ja  $C_2H_5O^+$  toisistaan, sillä molempien massa on sama. Lentoaikojen laskemisen jälkeen tutkittiin todellista lentoaikaspektriä ja siitä löytyvien spektri­piikkien intensiteetti mitattiin ja se merkittiin sitä vastaavan laskennallisen lentoajan kohdalle. Intensiteetti määriteltiin suoraan CoboldPC-ohjelmistolla rajaamalla jokainen spektri­piikki erikseen näytölle, jolloin ohjelma antaa suoraan rajauksen sisällä olevien ionien määrän. Tätä tapaa ei voi pitää erityisen tarkkana, mutta tällä tavoin saadaan karkea kuva, millä todennäköisyydellä mikäkin fragmentti syntyy.

Taulukko 4. Tässä lentoaikataulukossa on fragmentin suhdekaavat yhdistettynä laskennalliseen massa- ja laskennalliseen lentoaikaan. Lentoajat on määritetty fragmenteille/ioneille, joiden varaus on +1. Suuremman varauksen omaavia fragmentteja ei lentoaikaspektrissä ollut selkeästi havaittavissa. Intensiteetti on ilmoitettu suhteellisenä intensiteettinä verrattuna  $C_2H_6O$ -molekyylisiin (etanoli). Intensiteetit määriteltiin piikkien pinta-alojen perusteella.

Fragmentti	Massa[u]	Lentoaika[ns]	Suhteellinen intensiteetti $I_s$	Numero (Kuva 29)	Kommentti
$C_2H_6O$	46,04	9000	1	1	
$C_2H_5O$	45,03	8904	1,34	2	
$C_2H_4O$	44,03	8807	0	3	
$C_2H_3O$	43,02	8709	0,43	4	
$C_2H_2O$	42,01	8610	0	5	
$CH_3O$	31,02	7439	5,04	6	
$CH_2O$	30,01	7322	0,43	7	
$COH$	29,00	7203	1,30	8	Näiden lentoaika on lähes sama, eikä spektrin perusteella ole mahdollista erottaa kumpi on kumpi.
$C_2H_5$	29,04	7207		9	
$C_2H_4$	28,03	7086	1,01	10	Lähes sama lentoaika kuin $N_2$ -molekyylillä. Piikki on todennäköisesti typpimolekyylin.
$C_2H_3$	27,02	6963	1,16	11	
$C_2H_2$	26,02	6837	0,30	12	
$H_3O$	19,02	5888	0,17	13	
$H_2O$	18,01	5737	0,59	14	
$OH$	17,00	5583	0,25	15	
$CH_4$	16,03	5429	0,16	16	Lentoaika lähes sama kuin $O^+$ ja $O_2^{2+}$ -ioneilla. Mittausten perusteella ei voinut päätellä, kuinka suuressa roolissa mikäkin edellä mainituista on tämän piikin tapauksessa.
$CH_3$	15,02	5265	0,46	17	
$CH_2$	14,02	5095	0,32	18	
$CH$	13,01	4919	0,08	19	
$C$	12,00	4736	0,06	20	
$H_3$	3,023	2521	0,04	21	
$H_2$	2,016	2112	0,09	22	
$H$	1,008	1578	0,74	23	
$O_2$	31,99	7550	0,26	24	
$O$	15,99	5423	0,16	25	
$N_2$	28,01	7083	1,01	26	
$N$	14,00	5093	0,32	27	

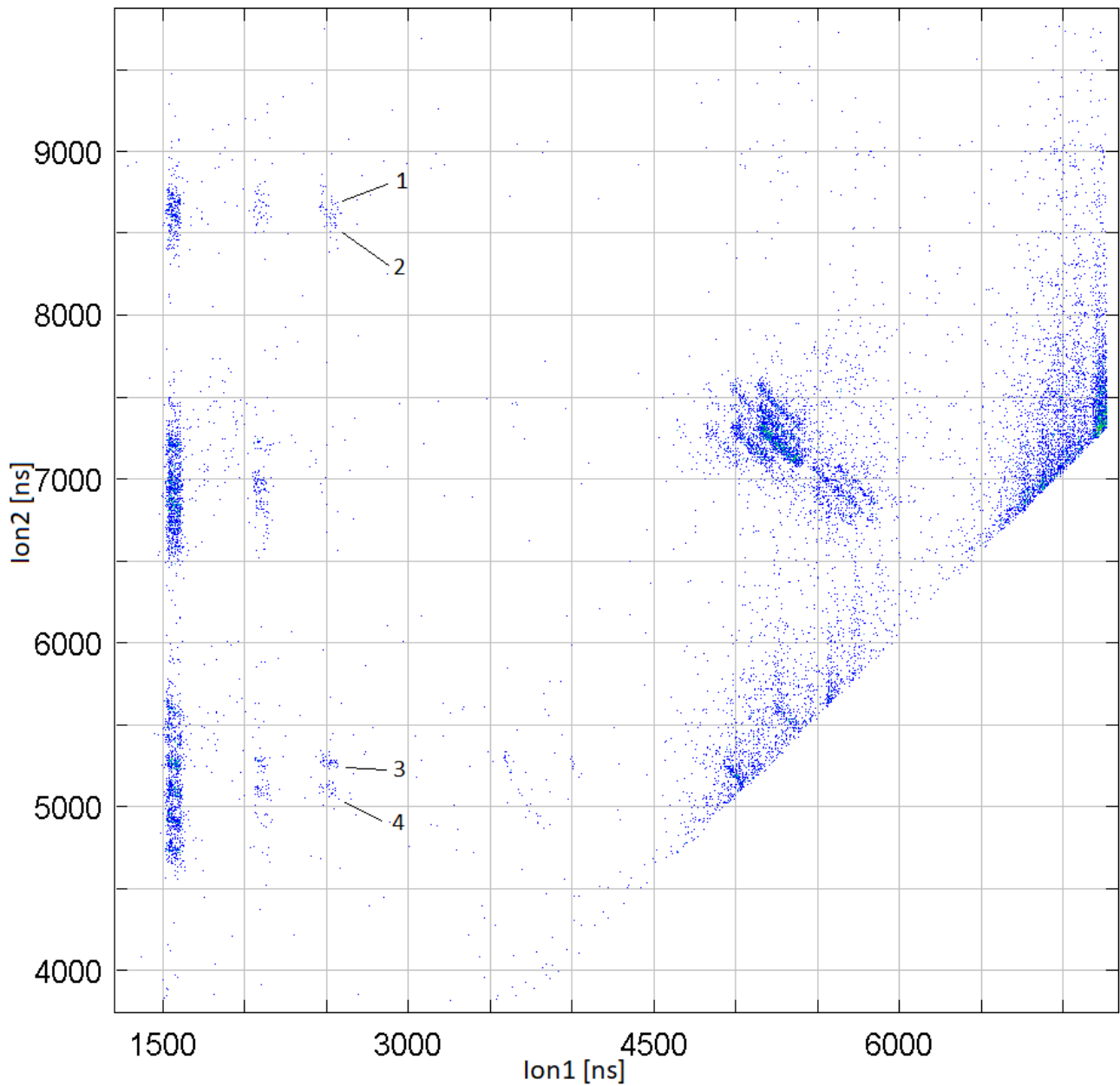


Kuva 29. Kuvassa etyylialkoholin lentoaikaspektri. Piikkien numerointi viittaa Taulukko 4:n numerointiin.

Spektristä voidaan havaita, että intensiivisin piikki syntyy  $CH_3O^+$ -fragmentille ( $I_s = 5,05$ ). Tällainen fragmentti syntyy, kun etyylialkoholi-molekyyli katkaistaan hiilten välisen sidoksen kohdalta. Tällöin syntyy todennäköisesti myös  $CH_3$ -fragmentti, mutta sen intensiteetti on huomattavasti vähäisempi. Tästä voidaan päätellä, että todennäköisesti havaitut ionit ovat peräisin prosessista  $C_2H_5OH^+ \rightarrow CH_2OH^+ + CH_3$ . Ennakko-odotusten mukaan myös  $C_2H_5^+$  näkyy myös vahvasti spektrissä ( $I_s = 1,30$ ). Joskin tämän massa ja lentoaika on lähes sama kuin  $COH^+$ -fragmentin. Spektristä ei voi suoraan päätellä kummasta on kyse, mutta etanolin rakennetta tutkimalla huomaa,

että  $C_2H_5^+$  voidaan synnyttää yksinkertaisesti poistamalla etanolista  $OH$ -ryhmä, kun puolestaan  $COH^+$ -fragmentin synnyttämiseksi molekyyli pitäisi ensin katkaista hiilten väliltä ja sen lisäksi vielä poistaa hiileen sitoutuneet vedyt. Intuitiivisesti ajatellen jälkimmäinen vaikuttaa epätodennäköiseltä. Tätä ei voida kuitenkaan spektrin perusteella sulkea pois.  $OH^+$ -fragmentin intensiteetti ( $I_s = 0,25$ ) on puolestaan selkeästi matalampi kuin oletetun  $C_2H_5^+$ , mikä viittaa siihen, että tässä prosessissa tyypillisesti hajoaminen noudattaa seuraavaa kaavaa  $C_2H_5OH^+ \rightarrow C_2H_5^+ + OH$ . Spektrissä oli myös ennakko-odotusten mukaan hyvin paljon muita fragmentteja. Suurimpana ja mielenkiintoisimpana yllätyksenä spektrissä näkyi heikosti myös  $H_3^+$ -fragmentti.

Lentoaika-spektri ei anna kovin paljon tietoa yksinään, joten mittauksissa asetukset oli säädetty siten, että mittaukset tuottaisivat myös laadukasta koinvidenssidataa:



Kuva 30. Etanolin koinvidenssispektri. Kuvaan numeroitu  $H_3^+$ -koinvidenssikuvaaajat.

Yllä olevasta kuvasta voidaan havaita, että mittauksissa saatiin tuotettua suhteellisen puhdasta koinvidenssispektriä. Erityisesti  $H_3^+$ -ioni voidaan nähdä koinvidenssimittauksissa hyvin selkeästi, vaikka lentoaikaspektrissä se lähes hukkui taustakohinaan.

Taulukko 5.  $H_3^+$ -koincidenssit. Taulukkoon on koottu ne molekyylit, joita on havaittu yhtäaikaan  $H_3^+$  ionin kanssa. Numerointi viittaa edellisen kuvan numeroituihin kohtiin.

$H_3^+$ koincidenssit			
Lentoaika[ns]	Massa[u]	Fragmentti	Numero
8709	43,02	$C_2H_3O^+$	1
8610	42,01	$C_2H_2O^+$	2
5265	15,02	$CH_3^+$	3
5095	14,02	$CH_2^+$	4

Edellä mainittu  $H_3^+$ -ioni on hyvin yleinen tähtienvälisessä avaruudessa, jossa sitä voidaan pitää stabiilina molekyylinä. Tämän löytyminen etanolin massaspektrin mittausten yhteydessä on erittäin mielenkiintoista, ja tämä voi mahdollisesti antaa lisätietoa reaktioista, joita tapahtuu ionisoitaessa  $C_2H_5OH$  -molekyylit. Aihetta käsitellään esimerkiksi tutkimuksessa: “ $H_2$  roaming chemistry and the formation of  $H_3^+$  from organic molecules in strong laser fields” [40]. Tutkimuksessa esitellään mahdollinen  $H_3^+$ -syntyprosessi: Etanolimolekyylit ionisoidaan kaksinkertaisesti, jonka seurauksena siitä irtoaa neutraali  $H_2$ -molekyylit, joka kaappaa molekyylistä yhden vetyioniin:  $C_2H_6O^{2+} \rightarrow C_2H_4O^{2+} + H_2 \rightarrow C_2H_3O^+ + H_3^+$ . Tätä vastaava koincidenssi näkyy myös tässä työssä mitatussa spektrissä (numero 1). Tämän lisäksi spektristä löytyy myös lähes vastaava koincidenssi, jossa jäljelle jäävässä hiilivety-ionissa on yksi vety vähemmän (numero 2). Tämä on mahdollisesti seurausta erilaisesta ionisaatioprosessista, sillä edellä mainitussa tutkimuksessa käytettiin voimakasta laseria ionisaatioon. Näiden lisäksi tässä työssä mitatussa spektristä löytyi kaksi muuta selkeää  $H_3^+$ -koincidenssiä (numerot 3 ja 4), joiden syntyprosessi jäi epäselväksi. Näiden prosessien selvittäminen ei kuulu tämän työn yhteyteen, joten niitä ei käsitellä tässä. Olisi kuitenkin mielenkiintoista tehdä vastaavat mittaukset esimerkiksi metanolille ( $CH_3OH$ ) ja etaanille ( $C_2H_6$ ) ja tutkia löytyykö  $H_3^+$ -ionit myös näiden yhteydessä. Tällaiset mittaukset antaisivat lisätietoa, millaisen reaktion seurauksena  $H_3^+$ -ioni muodostuu tässä tapauksessa.

Etanolin koincidenssispektristä (Kuva 30) löytyi myös hyvin paljon muita koincidenssejä. Näiden tarkempi tulkitseminen ei kuulu tämän työn sisältöön, mutta yhdessä Taulukko 4:n kanssa kuvan koincidenssit voidaan selvittää.



## 8. Loppupäätelmät

Työn ensimmäisenä tavoitteena ollut jatkuvan elektronisuihkun muuttaminen pulssimuotoiseksi onnistui tämän työn puitteissa. Pulssimuotoisen elektronisuihkun avulla tuotettu spektri oli myös ennako-odotusten mukaisesti puhtaampaa. Voidaankin sanoa, että työn yhteydessä valmistettu pulssituslaite toimii täysin ennako-odotusten mukaisesti periaatteellisella tasolla. Käytännön mittaukset olivat kuitenkin jossain määrin työlämpiä, kuin jatkuvalla elektronisuihkulla, sillä toimivien asetusten löytäminen oli haasteellista. Tämä ei ollut kuitenkaan ylitsepääsemätön ongelma ja mittaukset voitiin suorittaa. Laitetta käytettäessä on kuitenkin syytä varautua, että toimivien asetusten etsiminen vie aikaa. Asetusten hakemisen avuksi esiteltiin kappaleessa 5.2 proseduuri, joka helpottaa oikeiden asetusten etsimistä. Laitetta asentaessa paikalleen on myös syytä kiinnittää erityistä tarkkuutta, että linjaukset tulevat mahdollisimman tarkasti oikein. Edellä mainittuihin ongelmiin on mahdollista puuttua rakentamalla käytetyn prototyypin pohjalta koneistettu versio, jonka mitoitus on tarkemmat. Toisaalta myös deflektiolevyjen lyhentäminen ja jännitteiden nosto pitäisi helpottaa laitteen käyttöä, sillä näin laitteesta saataisiin lyhyempi ja elektronitykki lähemmäksi näytealuetta. On kuitenkin huomattavaa, että suuremmat jännitteet aiheuttavat myös suuremman sähkökentän johtimien ympärille, joka voi häiritä elektronien lentoa. Tämän ilmiön vaikutusta on kuitenkin hyvin vaikea arvioida ilman käytännön kokeita.

Laitteen rakentamisen yhteydessä pohdittiin myös erilaisia tapoja tuottaa pulssitettua elektronisuihkua. Tässä yhteydessä nousi esiin kaksi vaihtoehtoista tapaa tuottaa elektronipulsseja suhteellisen yksinkertaisella laitteistolla. Ensimmäisenä vaihtoehtona nousi esiin wehnelt-jännitteen pulssittaminen. Tämä voitaisiin joko toteuttaa wehnelt-kupin jännitettä pulssittamalla tai asettamalla wehnelt-kupin eteen sähköinen elementti, joka jonka potentiaalia pulssitetaan. Sopivia jännitteitä käyttämällä elektroneja pitäisi päästä vain pulssien aikana filamentilta eteenpäin. Alustavien tarkastelujen mukaan tässä menetelmässä on kuitenkin ongelmana tarpeeksi lyhyiden sähköisten pulssien tuottaminen. Asiaa ei kuitenkaan tutkittu kovin tarkasti ja on mahdollisuuksien rajoissa, että sopivilla mikropiireillä voidaan tuottaa riittävän lyhyitä pulsseja. Toisena vaihtoehtona esiin nousi elektronien irrotusperiaatteen muuttaminen termisestä emissiosta valosähköiseen ilmiöön. Nykyisessä elektronitykissä elektronit irrotetaan termisen emission avulla filamentista, joka tarkoittaa käytännössä sitä, että filamentti kuumennetaan niin kuumaksi, että siitä alkaa irrota elektroneja. Filamentin lämpötilaa on todennäköisesti mahdoton pulssittaa riittävän nopeasti. Termisen emission lisäksi elektroneja voidaan irrottaa myös valosähköisen ilmiön avulla. Valoa puolestaan on mahdollista pulssittaa riittävän nopeasti. Tämän vuoksi riittävän lyhyitä elektronipulsseja pitäisi olla

mahdollista tuottaa käyttämällä filamenttina valosähköiseen ilmiöön perustuvaa materiaalia yhdessä laserpulssien kanssa. Tällainen laitteisto olisi kuitenkin verrattain kallis toteuttaa. Toinen mahdollinen ongelma tässä toteutuksessa on riittävän suuren elektronivirran tuottaminen.

Pulssituslaitteen avulla mitatussa spektrissä oli selkeästi vähemmän kohinaa kuin jatkuvalla suihkulla tuotetussa spektrissä (Kuva 15). Tämän lisäksi spektristä katosi erotusalueen pulssin aiheuttama häiriö, mikä mahdollisti vetyjen havaitsemisen spektristä. Tämä laajentaa huomattavasti spektrometrin käyttömahdollisuuksia. Pulssituslaitteen avulla mitatussa spektrissä ongelmana oli puolestaan spektrihiikkien leveneminen verrattuna jatkuvaan elektronisuihkuun. Hiikkien leveneminen ei kuitenkaan ollut suuri ongelma ja siihen todennäköisesti voi puuttua paremmalla suuntauksella, jolloin paikkafokusointi voidaan toteuttaa paremmin. Tämän lisäksi ongelmaan todennäköisesti voidaan puuttua myös paremmalla näytteesyötöllä, joka syöttää näyteaineen kapeampana suihkuna erotusalueelle ja ionisaatiot tapahtuvat tällöin pienemmällä alueella.

Työn yhteydessä tehty koinssidenssispektriä simuloiva mallinnus puolestaan osoittautui käyttökelpoiseksi apuvälineeksi koinssidenssispektrin tulkinnassa. Sen avulla pystyttiin selvittämään useita spektrin muodostumiseen liittyviä yksityiskohtia. Esimerkiksi koinssidenssikuvaaajien kaarevuuden syyksi voitiin havaita paikkafokusoinnin puute. Samoin eri parametrien vaikutus spektrin syntyyn voitiin selvittää. Kaikki tällainen tieto on hyvin tärkeää jatkomittauksen kannalta, sillä kokeellisella laitteella tehtävissä mittauksissa on lähes poikkeuksetta ongelmia ja tällainen tieto helpottaa ongelmien paikantamista. Vaikka useissa tutkimuksissa viitattiin spektrien mallintamiseen, niin niistä ei ilmeisesti pyritty selvittämään millainen vaikutus fragmenttien liikemäärävektoreiden välisillä kulmilla on kuvaajien muodostumiseen. Asia on kuitenkin periaatteellisella tasolla esitelty lähteessä [36]. Tässä työssä asiaa sovellettiin mahdollisesti ensimmäistä kertaa käytäntöön ja pyrittiin selvittämään mallinnuksen avulla vesimolekyylin neutraalin fragmentin saaman liikemäärävektorin suuruus ja kulma suhteessa muiden fragmenttien liikemäärävektoreihin.

Mallinnuksen avulla saatu lisätieto oli melko pitkälti linjassa vastaavista tutkimuksista saadun tiedon kanssa, joten mallinnusta voidaan pitää luotettavana apuvälineenä, kun ottaa huomioon sen rajoitukset (Kappale 7.2.5). Saatu lisätieto oli osittain samaa kuin mitä olisi mahdollista saada tutkimalla detektorikuvasta ionien osumapaikkoja, mutta se toimi detektorikuvasta riippumatta. Tämän vuoksi jatkomittauksissa olisi syytä kiinnittää huomioita myös siihen, että myös detektorikuva olisi käytettävissä ja yhdistää tämä tieto simulaatiosta saatuun tietoon. Tällä tavoin olisi mahdollista saada sama tieto kahdella toisistaan riippumattomalla metodilla, mikä vähentäisi tulkinnanvaraisuutta ja nostaisi siten tiedon luotettavuutta.

## Lähdeluettelo

- [1] Freedman ja Young, University Physics, Pearson, 2014.
- [2] T. Nygren ja A. Aikio, *Sähkömagnetismi, Luentomoniste*, Oulun yliopisto, 2017.
- [3] C. C. Finlay, S. Maus, C. D. Beggan, T. N. Bondar, A. Chambodut, T. A. Chernova, A. Chulliat, V. P. Golovkov, B. Hamilton, M. Hamoudi, R. Holme, G. Hulot, W. Kuang, B. Langlais, V. Lesur, F. J. Lowes, H. Lühr, S. MacMillan, M. Manda ja M, "International Geomagnetic Reference Field: the eleventh generation," *Geophysical Journal*, osa/vuosik. 183, nro 3, pp. 1216-1230., 2010.
- [4] "K&J Magnetics, Inc.," [Online]. Available: <https://www.kjmagnetics.com/blog.asp?p=shielding-materials>. [Haettu 10 12 2019].
- [5] A. Beiser, Concepts of Modern Physics, Sixth Edition, McGraw-Hill, 2003.
- [6] J. Sandberg, R. Paltemaa, O. Marttila, H. Järvinen, S. Klemola, T. Ikäheimo, P. Vesterbacka ja T. Rahola, "Säteily- ja ydinturvallisuus: Säteily ja sen havaitseminen," Säteilyturvakeskus, 2002, p. 19.
- [7] W. Hwang, Y.-K. Kim ja M. E. Rudd, "New model for electron-impact ionization cross sections of molecules," *The Journal of Chemical Physics*, osa/vuosik. 104, nro 8, pp. 2956-2965, 1995.
- [8] E. Pelimanni, *Characterisation of an HDA-TOFMS electron-ion coincidence spectrometer*, Oulu: Nano and Molecular Systems Research Unit, University of Oulu, 2017.
- [9] E. Kokkonen, *Fragmentation of Small Molecules by UV and x-ray Irradiation*, Oulu: Nano and Molecular Systems Research Unit, University of Oulu, 2017.
- [10] J. Eland, Photoelectron Spectroscopy, 2nd edition, Butterworths, 1984.
- [11] T. D. Märk, "Cross section for single and double ionization of N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> molecules by electron impact from threshold up to 170 eV," *The Journal of Chemical Physics*, osa/vuosik. 63, nro 9, p. 3731, 1975.

- [12] R. Joyner ja M. Roberts, "Oxygen 1s binding energies in oxygen chemisorption on metals," *Chemical Physics Letters*, osa/vuosik. 28, nro 2, pp. 246-248, 1974.
- [13] Surface Science Western laboratories, University of Western Ontario, "X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Reference Pages," [Online]. Available: <http://www.xpsfitting.com/2012/01/common-o-1s-values.html>. [Haettu 31 1 2020].
- [14] T. Carlson ja M. Krause, "Relative Abundances and Recoil Energies of Fragment Ions Formed from the X-Ray Photoionization of N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, NO, CO<sub>2</sub>, and CF<sub>4</sub>," *The Journal of Chemical Physics*, osa/vuosik. 56, nro 7, p. 3206, 1972.
- [15] M. Huttula, *Spektroskooppiset menetelmät, Massaspektroskopia, Luentomoniste*, Oulun yliopisto, Fysikaalisten tieteiden laitos, 2013.
- [16] W. C. Wiley ja I. H. McLaren, "Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution," *Rev.Sci.Instrum*, osa/vuosik. 26, nro 12, p. 1150, 1955.
- [17] G. Michael, "Principles and Instrumentation in Time-of-flight Mass Spectrometry," *Journal of Mass Spectrometry*, osa/vuosik. 30, nro 11, pp. 1519-1532, 1995.
- [18] SPECS GmbH, *EQ 22/35 Electron Source*.
- [19] B. Dunham, *Introduction to Electron Guns for Accelerators*, 2008.
- [20] SPECS GmbH, *Electron Source EQ 22/35 (manual)*.
- [21] Comsol Inc., [Online]. Available: <https://www.comsol.com/>. [Haettu 10 12 2019].
- [22] DIRECTED ENERGY, INC, *PVX-4450*.
- [23] G. Lee, *Material for Ultra-High Vacuum*, Fermi National Accelerator Laboratory, 1989.
- [24] "The Aluminium Automotive Manual," tekijä: *Materials -Designation System*, European Aluminium Association, 2002.
- [25] H. Dorothy, *Handbook of Vacuum Science and Technology*, Academic Press, 1998.

- [26] *Vacuum Compatible Materials List*, Laser Interferometer Gravitational-Wave Observatory (LIGO), 2014.
- [27] Stanford Research Systems, *MODEL DG535*.
- [28] Spellman, *bertan model 205A-05R*.
- [29] Electron and Ion Spectroscopy, Lecture Notes, Nano and Molecular Systems research unit, University of Oulu, 2017.
- [30] Wolfram, "Wolfram Mathematica v. 11," [Online]. Available: <https://www.wolfram.com/mathematica/>. [Haettu 18 12 2019].
- [31] J. Baggini ja P. Fosl, *The Philosofer's Toolkit*, Wiley-Blackwell, 2010.
- [32] E. Kuk, R. Sankari, M. Huttula, A. Sankari, H. Aksela ja S. Aksela, "New electron-ion coincidence setup: Fragmentation of acetonitrile following N 1s core excitation," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, osa/vuosik. 155, nro 1-3, pp. 141-147, 2007.
- [33] S. Raj, B. Pragya, Y. Namita ja S. R., "Kinematics and dissociation dynamics of a water molecule under the impact of 10 keV electrons," *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, osa/vuosik. 46, nro 8, 2013.
- [34] RoentDek Handels GmbH, "CobolPC," [Online]. Available: <https://www.roentdek.com/software/>. [Haettu 28 1 2020].
- [35] A. C. Shepard, B. Yardley, P. K. Gerald ja S. R. Laurence, "Dipole moment of water from Stark measurements of H<sub>2</sub>O, HDO, and D<sub>2</sub>O," *The Journal of Chemical Physics*, osa/vuosik. 59, nro 5, p. 2254, 1973.
- [36] J. H. D. Eland, "Dynamics of Fragmentation Reactions From Peak Shapes in Multiparticle Coincidence Experiments," *Laser Chem.*, osa/vuosik. 11, pp. 259-263, 1991.
- [37] S. J. King ja S. D. Price, "Electron ionization of H<sub>2</sub>O," *International Journal of Mass Spectrometry*, osa/vuosik. 277, nro 1-3, pp. 84-90, 2008.

- [38] P. J. Richardson, J. H. D. Eland, P. G. Fournier ja D. L. Cooper, "Spectrum and decay of the doubly charged water ion," *The Journal of Chemical Physics*, osa/vuosik. 84, nro 6, p. 3189, 1986.
- [39] J. Eland, "Double photoionisation spectra of methane, ammonia and water," *Chemical Physics*, osa/vuosik. 323, nro 2-3, pp. 391,396, 2006.
- [40] N. Ekanayake, T. Severt, M. Nairat, N. Weingartz, B. Farris, B. Kaderiya, P. Feizollah, B. Jochim, F. Ziaee, K. Borne, P. K. Raju, K. Carnes, D. Rolles, A. Rudenko, B. Levine, J. Jackson, B.-I. I ja D. M., "H<sub>2</sub> roaming chemistry and the formation of H<sub>3</sub><sup>+</sup> from organic molecules in strong laser fields," *Nature Communications*, osa/vuosik. 9, p. 5186, 2018.